

10/530730

JCC Rec'd PCT/PTO 08 APR 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

SHIOYA et al

Serial No.:

Filed: April 8, 2005

For: SEMICONDUCTOR DEVICE AND METHOD OF MANUFACTURING THE
SAME

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 USC 365

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

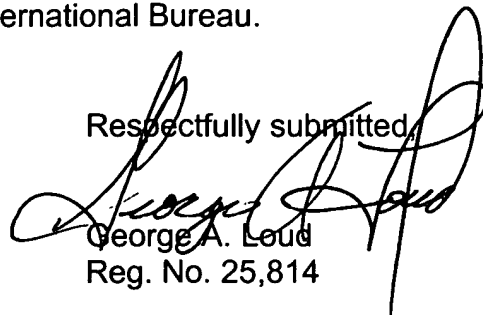
Sir:

The benefit of the filing date of Japanese Application No. 2002-310113 filed
October 24, 2002 and Japanese Application No. 2003-010026 filed January 17, 2003 is
hereby requested and the right of priority provided in 35 USC 365 is here claimed.

The captioned application corresponds to International Application
PCT/JP2003/013410 filed October 20, 2003.

In support of this claim to priority a certified copy of said original foreign
application has been forwarded by the International Bureau.

Respectfully submitted,



George A. Loud
Reg. No. 25,814

Dated: April 8, 2005
LORUSSO & LOUD
3137 Mount Vernon Avenue
Alexandria, VA 22305
(703) 739-9393

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

2010.03

RECEIVED

04 DEC 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月24日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-310113
[ST. 10/C]: [JP2002-310113]

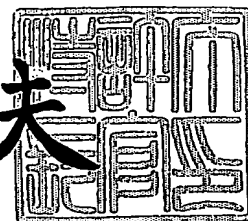
出 願 人
Applicant(s): 株式会社半導体プロセス研究所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 SPL108

【提出日】 平成14年10月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/90

【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

【請求項の数】 17

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区港南 2 - 1 3 - 2 9 株式会社半導体プロセス研究所内

 【氏名】 塩谷 喜美

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区港南 2 - 1 3 - 2 9 株式会社半導体プロセス研究所内

 【氏名】 西本 裕子

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区港南 2 - 1 3 - 2 9 株式会社半導体プロセス研究所内

 【氏名】 前田 和夫

【特許出願人】

 【識別番号】 391007873

 【氏名又は名称】 株式会社半導体プロセス研究所

【代理人】

 【識別番号】 100091672

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 3 丁目 1 1 番 7 号 山西ビル
4 階

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岡本 啓三

 【電話番号】 03-3663-2663

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013701

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9722731

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物と H_2O とを準備し、前記シリコン含有有機化合物に対する前記 H_2O の流量比を 4 以上とし、かつ圧力を 1.5 Torr 以上に調整して、成膜ガスを生成する工程と、
基板を 25℃ 以上、400℃ 以下に昇温する工程と、
前記成膜ガスに周波数 1 MHz 以上の電力を印加してプラズマ化し、反応させて前記昇温した基板上に低誘電率絶縁膜を形成する工程と、
He、Ar、 H_2 又は重水素のうち少なくとも何れか一を含むガスを準備し、圧力を 1 Torr 以下に調整して、第 1 の処理ガスを生成する工程と、
前記第 1 の処理ガスに周波数 1 MHz 以上の電力を印加してプラズマ化する工程と、
前記低誘電率絶縁膜を 375℃ 以上に昇温し、前記第 1 の処理ガスのプラズマに接触させる工程と、
前記低誘電率絶縁膜を 375℃ 以上に昇温し、前記第 1 の処理ガスのプラズマに接触させる工程の後、前記低誘電率絶縁膜を大気に触れさせないで引き続き、大気圧中又は減圧中で、前記低誘電率絶縁膜を 375℃ 以上に昇温し、 CH_3 基を有する第 2 の処理ガスに接触させる工程と
を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物と H_2O とを準備し、前記シリコン含有有機化合物に対する前記 H_2O の流量比を 4 以上とし、かつ圧力を 1.5 Torr 以上に調整して、成膜ガスを生成する工程と、
基板を 25℃ 以上、400℃ 以下に昇温する工程と、
前記成膜ガスに周波数 1 MHz 以上の電力を印加してプラズマ化し、反応させて前記昇温した基板上に低誘電率絶縁膜を形成する工程と、
窒素ガス又は不活性ガスの雰囲気中で、温度 400℃ 以上で前記低誘電率絶縁膜を加熱処理する工程と、
前記低誘電率絶縁膜を加熱処理した後、前記低誘電率絶縁膜を大気に触れさせ

ないで引き続き、大気圧中又は減圧中で、前記低誘電率絶縁膜を 375℃以上に昇温し、CH₃基を有する第2の処理ガスに接触させる工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項3】 前記CH₃基を有するガスは、モノメチルシラン (SiH₃(CH₃))、ジメチルシラン (SiH₂(CH₃)₂)、トリメチルシラン (SiH(CH₃)₃)、或いはテトラメチルシラン (Si(CH₃)₄) のうち何れか一のメチルシラン、又はトリメチルメトキシシラン (Si(CH₃)₃(OCH₃))、ジメチルジメトキシシラン (Si(CH₃)₂(OCH₃)₂) 或いはメチルトリメトキシシラン (TMS:Si(CH₃)(OCH₃)₃) のうち何れか一のアルコキシシランであることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 成膜ガスの圧力を 1.75 Torr以上に調整することを特徴とする請求項1又は2記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】 シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物と H₂O とを準備し、前記シリコン含有有機化合物に対する前記H₂Oの流量比を 12以上とし、かつ圧力を 1.0 Torr以下に調整して、成膜ガスを生成する工程と、

基板を 200℃以上、400℃以下に昇温する工程と、

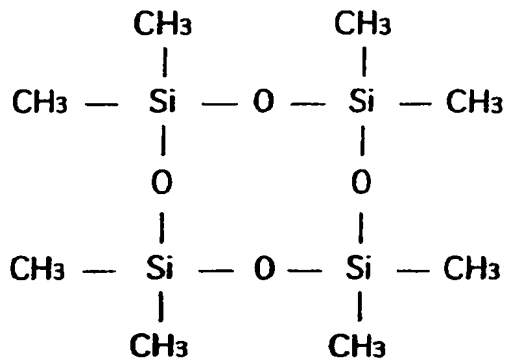
前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて前記昇温した基板上にCuバリア絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項6】 前記成膜ガスをプラズマ化するために、前記成膜ガスに周波数 1 MHz未満の電力を印加することを特徴とする請求項5記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】 前記成膜ガスに、一酸化二窒素 (N₂O) を添加し、又は窒素 (N₂) 或いはアンモニア (NH₃) を添加し、又は一酸化二窒素 (N₂O) とアンモニア (NH₃) を添加することを特徴とする請求項5又は6記載の半導体装置の製造方法。

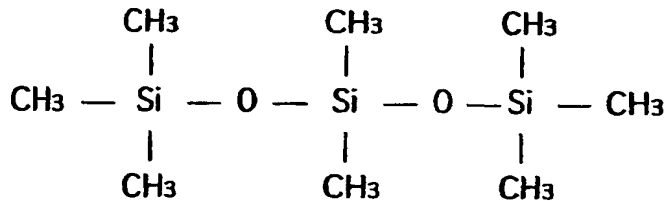
【請求項8】 前記シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物は、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO: (CH₃)₃Si-O-Si(CH₃)₃)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS)

【化1】



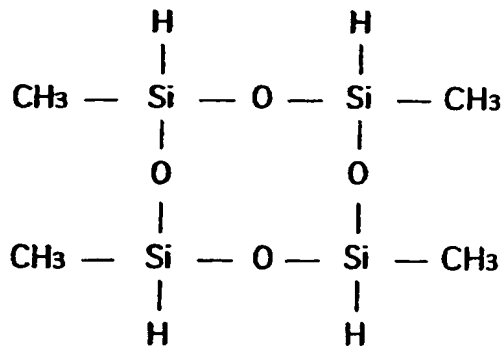
オクタメチルトリシロキサン (OMTS)

【化2】



又は、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)

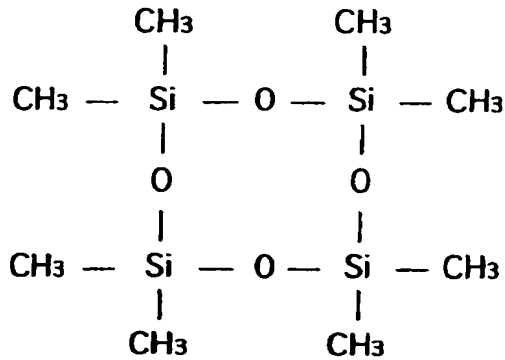
【化3】



のうち何れかであることを特徴とする請求項1乃至7の何れかーに記載の半導体装置の製造方法。

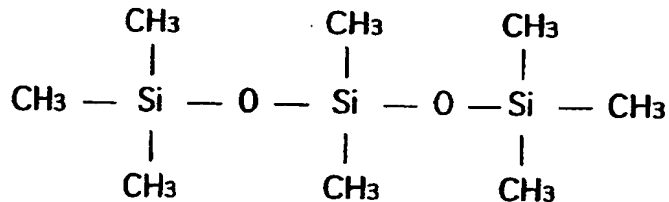
【請求項9】 前記シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物は、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO: $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS)

【化 4】



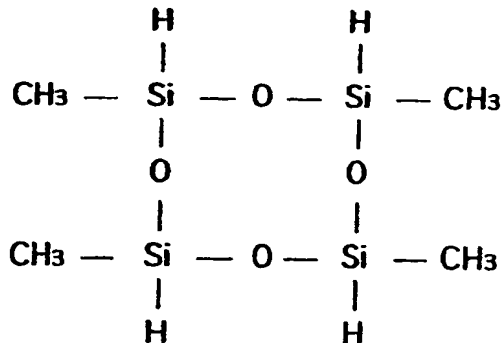
オクタメチルトリシロキサン (OMTS)

【化 5】



又は、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)

【化 6】



のうち何れか一の、少なくとも一つの CH_3 基を F で置き換えた化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】 前記成膜ガスに、 C_xH_y 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ (x, y, z は 0 又は正の整数) を添加することを特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】 前記 C_xH_y は、 C_2H_4 であることを特徴とする請求項 10 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】 前記 $C_xH_yF_z$ は、 C_3F_8 、 C_4F_8 又は CHF_3 であることを特徴とする請求項 10 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】 請求項 1 の半導体装置の製造方法により低誘電率絶縁膜を形成する工程と、

請求項 5 の半導体装置の製造方法により Cu バリア絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 14】 請求項 2 の半導体装置の製造方法により低誘電率絶縁膜を形成する工程と、

請求項 5 の半導体装置の製造方法により Cu バリア絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 15】 前記低誘電率絶縁膜を形成する工程の後、前記低誘電率絶縁膜を大気に曝さずに引き続き、前記 Cu バリア絶縁膜を形成する工程を行うことを特徴とする請求項 13 又は 14 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 16】 前記基板に銅膜を主とする配線又は電極が形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 15 の何れかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 17】 請求項 1 乃至 16 の何れかに記載の半導体装置の製造方法により作成されたことを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置及びその製造方法に関し、より詳しくは、Cu 配線を被覆して低誘電率絶縁膜又はバリア絶縁膜が形成された半導体装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体集積回路装置の高集積度化、高密度化とともに、データ転送速度の高速化が要求されている。このため、RC デイレイタイムの小さい低誘電率を有する絶縁膜（以下、低誘電率絶縁膜と称する。）が用いられている。

【0003】

Cu配線を被覆する層間絶縁膜として低誘電率絶縁膜を用いた場合、低誘電率絶縁膜は多孔性を有するため、Cuが容易に拡散しやすく、絶縁性の低下を招く虞がある。従って、低誘電率絶縁膜とCu配線の間に、Cuの拡散を防止するための絶縁膜（以下、バリア絶縁膜と称する。）を用いることが多い。

【0004】

低誘電率絶縁膜に関しては、シリコン含有有機化合物とN₂Oを含む成膜ガスを用いたプラズマCVD法により成膜し、O₂プラズマ処理などを行うことで多孔質化している。また、バリア絶縁膜に関しては、シリコン含有有機化合物とN₂Oを含む成膜ガスを用いたプラズマCVD法により成膜している。或いは、形成膜についてCuの拡散に対するバリア性をさらに向上させるため、シリコン含有有機化合物とN₂OにさらにN₂やNH₃などを添加した成膜ガスを用いたプラズマCVD法により成膜している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、低誘電率絶縁膜及びバリア絶縁膜においては、窒素を含む成膜ガスに起因して膜中に取り込まれた窒素が問題となっている。以下に、窒素により引き起こされる問題について詳しく説明する。

【0006】

窒素を含む成膜ガスにより成膜された低誘電率絶縁膜及びバリア絶縁膜に対してデュアルダマシン法によりビアホールや配線溝を形成する際に、0.13 μm以下の線幅を露光するKrFやArF用の化学増幅レジストを使用した場合、設計どおりのパターンを形成できないという問題があった。種々の調査によれば、この現象は、低誘電率絶縁膜又はバリア絶縁膜中の窒素が放出されて、レジストの架橋反応を過剰に引き起こすことが原因となっていると推定されている。特に、低誘電率絶縁膜及びバリア絶縁膜の成膜ガスの構成ガスとしてN₂やNH₃などだけでなくN₂Oを用いると、この現象が起きる傾向がある。

【0007】

本発明は、上記の従来例の問題点に鑑みて創作されたものであり、低誘電率絶

縁膜又はバリア絶縁膜の成膜において、それぞれの膜の機能を維持しつつ、形成膜中に窒素を含まないようにし、或いはレジストの架橋反応に影響を与えない程度に窒素含有量を抑制することができる半導体装置の製造方法及びその方法により作成された半導体装置を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、請求項1記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物と H_2O とを準備し、前記シリコン含有有機化合物に対する前記 H_2O の流量比を4以上とし、かつ圧力を1.5 Torr以上に調整して、成膜ガスを生成する工程と、基板を25℃以上、400℃以下に昇温する工程と、前記成膜ガスに周波数1 MHz以上の電力を印加してプラズマ化し、反応させて前記昇温した基板上に低誘電率絶縁膜を形成する工程と、He、Ar、 H_2 又は重水素のうち少なくとも何れか一を含むガスを準備し、圧力を1 Torr以下に調整して、第1の処理ガスを生成する工程と、前記第1の処理ガスに周波数1 MHz以上の電力を印加してプラズマ化する工程と、前記低誘電率絶縁膜を375℃以上に昇温し、前記第1の処理ガスのプラズマに接触させる工程と、前記低誘電率絶縁膜を375℃以上に昇温し、前記第1の処理ガスのプラズマに接触させる工程の後、前記低誘電率絶縁膜を大気に触れさせないで引き続き、大気圧中又は減圧中で、前記低誘電率絶縁膜を375℃以上に昇温し、 CH_3 基を有する第2の処理ガスに接触させる工程とを有することを特徴とし、

請求項2記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物と H_2O とを準備し、前記シリコン含有有機化合物に対する前記 H_2O の流量比を4以上とし、かつ圧力を1.5 Torr以上に調整して、成膜ガスを生成する工程と、基板を25℃以上、400℃以下に昇温する工程と、前記成膜ガスに周波数1 MHz以上の電力を印加してプラズマ化し、反応させて前記昇温した基板上に低誘電率絶縁膜を形成する工程と、窒素ガス又は不活性ガスの雰囲気中で、温度400℃以上で前記低誘電率絶縁膜を加熱処理する工程と、前記低誘電率絶縁膜を加熱処理した後、前記低誘電率絶縁膜を大気に触れ

させないで引き続き、大気圧中又は減圧中で、前記低誘電率絶縁膜を 375℃以上に昇温し、 CH_3 基を有する第2の処理ガスに接触させる工程とを有することを特徴とし、

請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載の半導体装置の製造方法に係り、前記 CH_3 基を有するガスは、モノメチルシラン ($\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$)、ジメチルシラン ($\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$)、トリメチルシラン ($\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$)、或いはテトラメチルシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) のうち何れか一のメチルシラン、又はトリメチルメトキシシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)$)、ジメチルジメトキシシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$) 或いはメチルトリメトキシシラン ($\text{TMS}:\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_3$) のうち何れか一のアルコキシシランであることを特徴とし、

請求項4記載の発明は、請求項1又は2記載の半導体装置の製造方法に係り、成膜ガスの圧力を 1.75 Torr以上に調整することを特徴とし、

請求項5記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物と H_2O とを準備し、前記シリコン含有有機化合物に対する前記 H_2O の流量比を 1.2 以上とし、かつ圧力を 1.0 Torr以下に調整して、成膜ガスを生成する工程と、基板を 200℃以上、400℃以下に昇温する工程と、前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて前記昇温した基板上に Cuバリア絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とし、

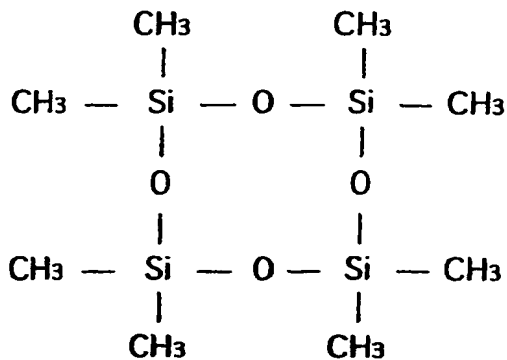
請求項6記載の発明は、請求項5記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスをプラズマ化するために、前記成膜ガスに周波数 1 MHz未満の電力を印加することを特徴とし、

請求項7記載の発明は、請求項5又は6記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスに、一酸化二窒素 (N_2O) を添加し、又は窒素 (N_2) 或いはアンモニア (NH_3) を添加し、又は一酸化二窒素 (N_2O) とアンモニア (NH_3) を添加することを特徴とし、

請求項8記載の発明は、請求項1乃至7の何れか一に記載の半導体装置の製造方法に係り、前記シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物は、ヘキサメチルジシロキサン ($\text{HMDSO}:(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS)

【0009】

【化7】

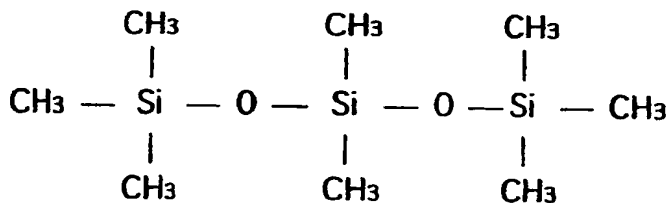


【0010】

オクタメチルトリシロキサン (OMTS)

【0011】

【化8】

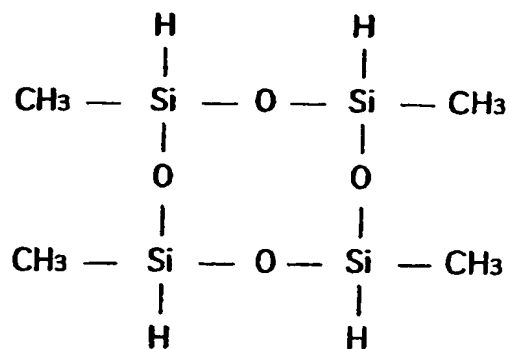


【0012】

又は、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)

【0013】

【化9】



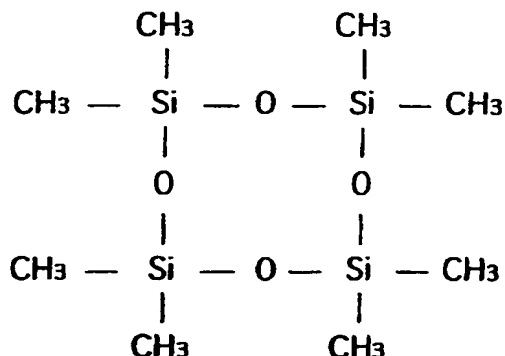
【0014】

のうち何れか一であることを特徴とし、

請求項 9 記載の発明は、請求項 1 乃至 7 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法に係り、前記シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物は、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO: $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS)

【0015】

【化10】

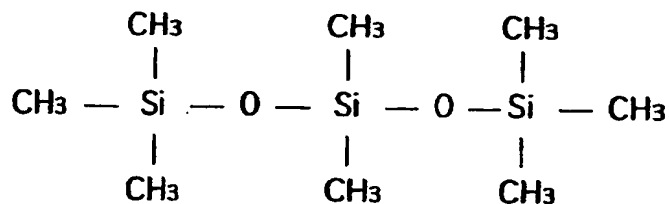


【0016】

オクタメチルトリシロキサン (OMTS)

【0017】

【化11】

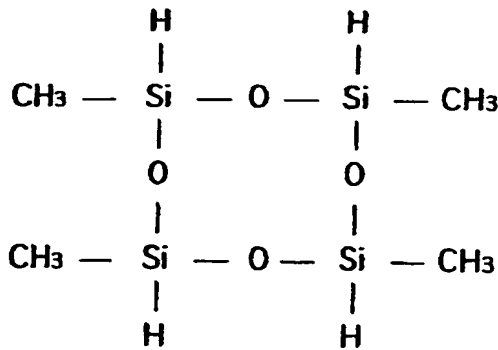


【0018】

又は、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)

【0019】

【化 1 2】



【0 0 2 0】

のうち何れか一の、少なくとも一つの CH_3 基を F で置き換えた化合物であることを特徴とし、

請求項 10 記載の発明は、請求項 1 乃至 9 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスに、 C_xH_y 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ (x , y , z は 0 又は正の整数) を添加することを特徴とし、

請求項 11 記載の発明は、請求項 10 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記 C_xH_y は、 C_2H_4 であることを特徴とし、

請求項 12 記載の発明は、請求項 10 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ は、 C_3F_8 、 C_4F_8 又は CHF_3 であることを特徴とし、

請求項 13 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、請求項 1 の半導体装置の製造方法により低誘電率絶縁膜を形成する工程と、請求項 5 の半導体装置の製造方法により Cu バリア絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とし、

請求項 14 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、請求項 2 の半導体装置の製造方法により低誘電率絶縁膜を形成する工程と、請求項 5 の半導体装置の製造方法により Cu バリア絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とし、

請求項 15 記載の発明は、請求項 13 又は 14 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記低誘電率絶縁膜を形成する工程の後、前記低誘電率絶縁膜を大気に曝さずに引き続き、前記 Cu バリア絶縁膜を形成する工程を行うことを特徴とし、

請求項 16 記載の発明は、請求項 1 乃至 15 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法前記基板に銅膜を主とする配線又は電極が形成されていることを特徴とし、

請求項 17 記載の発明は、半導体装置に係り、請求項 1 乃至 16 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法により作成されたことを特徴としている。

【0021】

以下に、上記本発明の構成に基づく作用について説明する。

【0022】

本発明によれば、酸化性ガスとして、 N_2O の代わりに H_2O を用いているため、形成膜中には窒素が含まれない。 O_2 など窒素を含まない他の酸化性ガスを用いずに、 H_2O を用いるのは、比較的膜質の良い膜を形成することができるためである。特に、シリコン含有有機化合物に対する H_2O の流量比を、例えば 4 以上と高めると、さらに膜質の良い膜を形成することができる。

【0023】

一方、シリコン含有有機化合物に対する H_2O の流量比を高めると、比誘電率 (k) も高くなる傾向にある。それを抑えるため、プラズマ CVD 法により低誘電率絶縁膜を成膜する際には、成膜ガスのプラズマ化周波数を 1 MHz 以上と高くし、かつガス圧力を 1.5 Torr 以上と高くする。好ましくは 1.75 Torr 以上とする。さらに、同じ理由で、成膜中、基板温度を 400℃以下と低くする。

【0024】

この場合、形成膜中に結合が弱いと考えられる C-H や O-H などが多く含まれるため、比誘電率が 2.6 乃至 2.7 と SOD 膜 (Spin On Dielectrics) と比べてまだ高い。従って、成膜後に、形成膜に対してプラズマ処理又はアニール処理を行って、C-H や O-H などを排出する。

【0025】

プラズマ処理においては、例えば、He、Ar、 H_2 又は重水素のうち少なくとも何れかーを含むガスを準備し、ガス圧力を 1 Torr 以下に調整して、第 1 の処理ガスを生成する。そして、その第 1 の処理ガスに周波数 1 MHz 以上の電力を印加してプラズマ化する。その第 1 の処理ガスのプラズマを温度 375℃以上 (400 乃至 450℃の範囲が好ましい) に昇温した低誘電率絶縁膜に接触させる。調査によれば、He、Ar、 H_2 又は重水素のうち少なくとも何れかーを含み、ガス圧力を 1 Torr 以下に調整した第 1 の処理ガスに周波数 1 MHz 以上の電力を

印加して生成したプラズマを用いることで、形成膜の比誘電率をより低減させることができる。更に、処理中に低誘電率絶縁膜を温度 375℃以上に昇温しているのは、プラズマによっては排出し切れない膜中の水分その他等を十分に排出するためである。

【0026】

また、アニール処理においては、窒素ガス又は不活性ガスの雰囲気中で、温度 400℃以上で低誘電率絶縁膜を加熱処理する。窒素ガス又は不活性ガスの雰囲気中でアニール処理しているのは、膜の酸化を防止するためである。また、温度 400℃以上でアニール処理しているのは、プラズマを用いなくても膜中の水分その他等を十分に排出するためである。

【0027】

プラズマ処理又はアニール処理を終えた状態では、形成膜は多孔質化しており、吸湿性が高いので、その後、形成膜に対して、形成膜を大気に曝さないで引き続き、さらに大気圧中又は減圧中、375℃以上に昇温し、 CH_3 基を有する処理ガスを接触させて耐湿性を向上させている。

【0028】

これにより、低誘電率絶縁膜において、2.3乃至2.4と低い比誘電率で、耐湿性に優れた特性を維持しつつ、窒素を含まないようにし、或いはレジストの架橋反応に影響を与えない程度に窒素含有量を抑制することができる。

【0029】

さらに、成膜ガスの構成ガスとして、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物を用いるのは、化合物中に既に Si-O-Si を含んでいるので、形成膜中に Si-O 結合がそのまま取り込まれるため、酸素の余分な反応を抑えることができるからであり、また、形成膜を安定させることができるからである。さらに、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物の、少なくとも一つの CH_3 基をFで置き換えた化合物を用いることで、形成膜中にFを含ませて、より低誘電率化を図ることができる。

【0030】

また、低誘電率絶縁膜の成膜ガスに C_xH_y 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ (x, y, z は0又

は正の整数)を添加して成膜することで、低誘電率絶縁膜とCuバリア絶縁膜とを積層した構造においてCuバリア絶縁膜を選択的にエッチングする際に、Cuバリア絶縁膜のエッチャントに対して低誘電率絶縁膜のエッチング耐性を確保することができる。特に、 $C_xH_yF_z$ を用いることで、エッチング耐性を確保するとともに、形成膜中にFを含ませてより低誘電率化を図ることができる。

【0031】

また、低誘電率絶縁膜とともに用いるCuバリア絶縁膜においても、低誘電率絶縁膜の場合と同様に、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物と酸化性ガスとして H_2O を用いているが、シリコン含有有機化合物に対する H_2O の流量比を、例えば12以上と高めるとともに、ガス圧力を1.0 Torr以下と低くする。また、成膜中の基板温度を200乃至400℃とする。なお、成膜ガスのプラズマ化周波数は1MHz以下と低くしてもよいし、1MHz以上と高くしてもよい。以上の成膜条件とすることで、低誘電率絶縁膜と比べて、比誘電率は多少高くなるが、Cuの拡散を阻止する機能を高めた、さらに膜質の良い膜を形成することができる。しかも、Cuバリア絶縁膜中に窒素を含まないようにすることが可能である。

【0032】

また、Cuバリア絶縁膜については、成膜ガスに窒素含有ガス、例えば一酸化二窒素(N_2O)、窒素(N_2)或いはアンモニア(NH_3)などを適宜組み合わせ、レジストの架橋反応に影響を与えない程度に形成膜に微量含ませることも可能である。これにより、Cuの拡散を阻止する機能をさらに高めることが可能である。

【0033】

また、Cuバリア絶縁膜の成膜ガスに、 C_xH_y 又は $C_xH_yF_z$ (x, y, z は0又は正の整数)を添加して成膜することで、Cuバリア絶縁膜と低誘電率絶縁膜とを積層した構造において低誘電率絶縁膜を選択的にエッチングする際に、低誘電率絶縁膜のエッチャントに対してCuバリア絶縁膜のエッチング耐性を確保することができる。

【0034】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

(本発明の実施の形態である成膜方法に用いるプラズマCVD／処理装置の説明)

図1は、本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造方法に用いられる平行平板型のプラズマCVD／処理装置101の構成を示す側面図である。

【0035】

このプラズマCVD／処理装置101は、プラズマガスにより基板21上にバリア絶縁膜や低誘電率絶縁膜を形成する場所であり、形成膜を後処理する場所でもある成膜／処理部101Aと、成膜ガス及び処理ガスを構成する複数のガスの供給源を有する成膜ガス／処理ガス供給部101Bとから構成されている。

【0036】

成膜／処理部101Aは、図1に示すように、減圧可能なチャンバ1を備え、チャンバ1は排気配管4を通して排気装置6と接続されている。排気配管4の途中にはチャンバ1と排気装置6の間の導通／非導通を制御する開閉バルブ5が設けられている。チャンバ1にはチャンバ1内の圧力を監視する不図示の真空計などの圧力計測手段が設けられている。

【0037】

チャンバ1内には対向する一対の上部電極2と下部電極3とが備えられ、上部電極2に周波数13.56MHzの高周波電力を供給する高周波電力供給電源(RF電源)7が接続され、下部電極3に周波数380kHzの低周波電力を供給する低周波電力供給電源8が接続されている。これらの電源7、8のうち少なくとも高周波電力供給電源7から上部電極2に高周波電力(PHF)を供給し、又は低周波電力供給電源8から下部電極3に低周波電力(PLF)を供給して、成膜ガス等をプラズマ化する。上部電極2、下部電極3及び電源7、8が成膜ガス等をプラズマ化するプラズマ生成手段を構成する。

【0038】

なお、下部電極3には、周波数380kHzのみならず、周波数100kHz以上、1MHz未満の低周波電力を印加することができるし、また、下部電極3

に対向する上部電極 2 には、周波数 13.56 MHz のみならず、周波数 1 MHz 以上の高周波電力を印加してもよい。さらに、図 1 では上部電極 2 に高周波電源が接続され、下部電極 3 に低周波電源が接続されているが、高周波電源 7 は上部電極 2 に限らず、上部電極 2 又は下部電極 3 の何れか一に接続され、かつ低周波電源 8 は下部電極 3 に限らず、他の電極に接続されていれば、この発明の目的を達成することができる。

【0039】

上部電極 2 は成膜ガス等の分散具を兼ねている。上部電極 2 には複数の貫通孔が形成され、下部電極 3 との対向面における貫通孔の開口部が成膜ガス等の放出口（導入口）となる。この成膜ガス等の放出口は成膜ガス／処理ガス供給部 101B と配管 9a で接続されている。また、場合により、上部電極 2 には図示しないヒータが備えられることもある。成膜中に上部電極 2 を温度凡そ 100℃程度に加熱しておくことにより、成膜ガス等の反応生成物からなるパーティクルが上部電極 2 に付着するのを防止するためである。

【0040】

下部電極 3 は基板 21 の保持台を兼ね、また、保持台上の基板 21 を加熱するヒータ 12 を備えている。

【0041】

成膜ガス／処理ガス供給部 101B には、成膜ガスの供給源として、 H_2O の供給源と、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物の供給源と、 C_xH_y 又は $C_xH_yF_z$ の供給源と、一酸化二窒素 (N_2O) の供給源と、アンモニア (NH_3) の供給源と、窒素 (N_2) の供給源とが設けられている。また、処理ガスの供給源として、He, He-H₂, Ar, Ar-H₂, H₂, 重水素の供給源と、CH₃基を有するガスの供給源とが設けられている。なお、窒素 (N_2) の供給源は成膜ガスの供給源と、処理ガスの供給源を兼ねている。

【0042】

これらのガスは適宜分岐配管 9b 乃至 9i 及びこれらすべての分岐配管 9b 乃至 9i が接続された配管 9a を通して成膜／処理部 101A のチャンバ 1 内に供給される。分岐配管 9b 乃至 9i の途中に流量調整手段 11a 乃至 11h や、分

岐配管 9 b 乃至 9 i の導通／非導通を制御する開閉手段 10 b 乃至 10 q が設置され、配管 9 a の途中に配管 9 a の閉鎖／導通を行う開閉手段 10 a が設置されている。

【0043】

以上のような成膜／処理装置 101 によれば、成膜ガスの供給源として、 H_2O の供給源と、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物の供給源と、 C_xH_y 又は $C_xH_yF_z$ の供給源と、一酸化二窒素 (N_2O) の供給源と、アンモニア (NH_3) の供給源と、窒素 (N_2) の供給源とを備えている。また、処理ガスの供給源として、窒素 (N_2) の供給源と、He, He- H_2 , Ar, Ar- H_2 , H_2 , 重水素の供給源と、 CH_3 基を有するガスの供給源とを備えている。さらに成膜ガス及び処理ガスをプラズマ化するプラズマ生成手段 2、3、7、8 を備えている。

【0044】

これにより、低誘電率を有するシリコン酸化からなる低誘電率絶縁膜 (Low-k 膜) の成膜と、以下に説明する低誘電率絶縁膜の成膜後のプラズマ処理又はアニール処理及び耐水性処理と、Cu の拡散を防止するバリア機能を有するシリコン酸化膜又はシリコン酸化窒化膜からなる Cu バリア絶縁膜の成膜とを、同一のチャンバ内で連続して行うことができる。

(本発明の実施の形態である半導体装置の製造方法の説明)

次に、この発明の実施の形態である半導体装置の製造方法に用いられる低誘電率絶縁膜と Cu バリア絶縁膜の成膜方法について説明する。

【0045】

低誘電率絶縁膜と Cu バリア絶縁膜とでは、成膜条件のほかに、膜形成の全体の工程が異なる。即ち、耐湿性に優れ、かつ低誘電率を有し、窒素を含まない、或いは窒素を微量に含む低誘電率絶縁膜 (Low-k 膜) の作成には、図 2 (a) に示すように、成膜工程と、成膜後の形成膜の処理工程 (プラズマ処理又はアニール処理、及び耐水性処理) が必要となる。また、銅の拡散防止機能に優れ、窒素を含まない、或いは窒素を微量に含む Cu バリア絶縁膜の作成では、図 2 (b) に示すように、基本的に成膜工程だけでよく、成膜後の形成膜の処理工程は必須ではない。

【0046】

まず、成膜条件のうち、低誘電率絶縁膜、及びCuバリア絶縁膜の成膜ガスを構成する、特に有効なガスの組み合わせについて、図3を参照して説明する。

【0047】

この図3は、低誘電率絶縁膜 (Low-k膜)、及びCuバリア絶縁膜を形成するための成膜ガスを構成する各ガスの組み合わせについて示す表である。以下に、図3の形成膜の表示に従って具体的に成膜ガスの特に有効な構成を列挙する。

【0048】

(i) 低誘電率絶縁膜を形成する成膜ガスの構成ガス

(1)、(3) H_2O / シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物

(2)、(4) H_2O / シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物 / C_xH_y 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$

(ii) Cuバリア絶縁膜を形成する成膜ガスの構成ガス

(5) H_2O / シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物

(6) H_2O / シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物 / C_xH_y 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$

(7) H_2O / シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物 / N_2O

(8) H_2O / シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物 / C_xH_y 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ / N_2O

(9) H_2O / シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物 / NH_3

(10) H_2O / シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物 / C_xH_y 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ / NH_3

(11) H_2O / シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物 / N_2

(12) H_2O / シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物 / C_xH_y 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ / N_2

(13) H_2O / シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物 / N_2O / NH_3

(14) H_2O / シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物 / C_xH_y 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ / N_2O / NH_3

次に、上記以外の成膜条件、及び膜形成の全体の工程を説明するとともに、上記を含む成膜条件、及び膜形成の全体の工程を採用した理由、又は効果とを説明する。

【0049】

低誘電率絶縁膜の形成においては、形成膜中に窒素が含まれないようにするため、酸化性ガスとして N_2O の代わりに H_2O を用いている。 O_2 など窒素を含まない他の酸化性ガスを用いずに、 H_2O を用いるのは、比較的膜質の良い膜を形成することができるためである。特に、シリコン含有有機化合物に対する H_2O の流量比を、例えば4以上と高めると、さらに膜質の良い膜を形成することができる。

【0050】

一方、シリコン含有有機化合物に対する H_2O の流量比を高めると、比誘電率(k)も高くなる傾向にある。それを抑えるため、プラズマCVD法により低誘電率絶縁膜を成膜する際には、成膜ガスのプラズマ化周波数を1MHz以上と高くし、かつガス圧力を1.5Torr以上、好ましくは1.75Torr以上と高くする。さらに、同じ理由で、成膜中、基板温度を400℃以下と低くする。

【0051】

この場合、形成膜中に結合が弱いと考えられるC-HやO-Hなどが多く含まれるため、比誘電率が2.6乃至2.7と、SOD膜(Spin On Dielectrics)と比べてまだ高い。従って、成膜後に、形成膜に対してプラズマ処理又はアニール処理を行って、C-HやO-Hなどを排出し、比誘電率をさらに低減させる。

【0052】

プラズマ処理においては、例えば、He、Ar、 H_2 又は重水素のうち少なくとも何れか一を含むガスを準備し、ガス圧力を1Torr以下に調整して、第1の処理ガスを生成する。そして、その第1の処理ガスに周波数1MHz以上の電力を印加してプラズマ化する。その第1の処理ガスのプラズマに、低誘電率絶縁膜を温度375℃以上、好ましくは400乃至450℃の範囲に昇温して接触させる。調査によれば、He、Ar、 H_2 又は重水素のうち少なくとも何れか一を含み、ガス圧力を1Torr以下に調整した第1の処理ガスに周波数1MHz以上の電力

を印加して生成したプラズマを用いることで、形成膜の比誘電率をより低減させることができる。この場合、低誘電率絶縁膜を温度 375℃以上に昇温しているのは、プラズマによっては排出し切れない形成膜中の水分その他等を十分に排出するためである。

【0053】

また、アニール処理においては、窒素ガス又は不活性ガス (Ar、He など) の雰囲気中で、温度 400℃以上で低誘電率絶縁膜を加熱処理する。窒素ガス又は不活性ガスの雰囲気中でアニール処理しているのは、低誘電率絶縁膜の酸化を防止するためである。また、温度 400℃以上でアニール処理しているのは、プラズマを用いなくても形成膜中の水分その他等を十分に排出するためである。

【0054】

プラズマ処理又はアニール処理を終えた状態では、形成膜は多孔質化しており、吸湿性が高いので、その後、形成膜に対して、大気に曝さないで引き続き、さらに大気圧中又は減圧中、375℃以上に昇温した状態で CH₃基を有するガスを接触させて耐湿性を向上させている。具体的には、CH₃基を有するガス、例えば HMDSO を流量 50 sccm 以上とし、ガス圧力を 1 Torr 以上として、1 分間程度以上処理する。

【0055】

これにより、低誘電率絶縁膜において、2.3 乃至 2.4 と低い比誘電率で、耐湿性に優れた特性を維持しつつ、窒素を含まないようにし、或いはレジストの架橋反応に影響を与えない程度に窒素含有量を抑制することができる。

【0056】

さらに、成膜ガスの構成ガスとして、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物を用いている。その理由は、化合物中に既に Si-O-Si を含んでいるので、形成膜中に Si-O 結合がそのまま取り込まれるため、酸素の余分な反応を抑えることができるからであり、また、形成膜を安定させることができるからである。さらに、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物の、少なくとも一つの CH₃基を F で置き換えた化合物を用いてもよい。形成膜中に F を含ませて、より低誘電率化を図るためである。

【0057】

また、低誘電率絶縁膜の成膜ガスに、 C_xH_y 又は $C_xH_yF_z$ (x , y , z は0又は正の整数)を添加してもよい。これにより、低誘電率絶縁膜とCuバリア絶縁膜とを積層した構造においてCuバリア絶縁膜を選択的にエッチングする際に、Cuバリア絶縁膜のエッチャントに対して低誘電率絶縁膜のエッチング耐性を確保することができる。特に、 $C_xH_yF_z$ を用いることで、エッチング耐性を確保するとともに、形成膜中にFを含ませて、より低誘電率化を図ることができる。

【0058】

また、低誘電率絶縁膜とともに用いるCuバリア絶縁膜においても、低誘電率絶縁膜の場合と同様に、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物と酸性ガスとして H_2O を用いるが、低誘電率絶縁膜の場合と異なり、シリコン含有有機化合物に対する H_2O の流量比を、例えば1.2以上と高めるとともに、ガス圧力を1.0 Torr以下と低くする。また、成膜中の基板温度を200乃至400℃とする。なお、成膜ガスのプラズマ化周波数は1 MHz以下と低くしてもよいし、1 MHz以上と高くしてもよい。以上の成膜条件により、比誘電率は多少高くなるが、Cuの拡散を阻止する機能を高めた、さらに膜質の良い膜を形成することができる。しかも、Cuバリア絶縁膜中に窒素を含まないようにすることが可能である。

【0059】

或いは、Cuバリア絶縁膜については、レジストの架橋反応に影響を与えない程度に形成膜に窒素を含むように、成膜ガスに窒素含有ガス、例えば一酸化二窒素(N_2O)、窒素(N_2)或いはアンモニア(NH_3)などを適宜組み合わせて、微量添加することも可能である。これにより、Cuの拡散を阻止する機能をさらに高めることが可能である。

【0060】

また、Cuバリア絶縁膜の成膜ガスに、 C_xH_y 又は $C_xH_yF_z$ (x , y , z は0又は正の整数)を添加してもよい。これにより、Cuバリア絶縁膜と低誘電率絶縁膜とを積層した構造において低誘電率絶縁膜を選択的にエッチングする際に

、低誘電率絶縁膜のエッチャントに対してCuバリア絶縁膜のエッチング耐性を確保することができる。

【0061】

なお、低誘電率絶縁膜を形成した後に、引き続き、その上にCuバリア絶縁膜を形成する場合、大気圧中又は減圧中で耐水性処理後に、大気に曝さないで引き続き、バリア絶縁膜の成膜を行うことが好ましい。低誘電率絶縁膜が大気中の水分を吸収して比誘電率が高くなるのを防止するためである。

【0062】

次に、本発明に用いる成膜ガスである、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物や、 C_xH_y 又は $C_xH_yF_z$ 及び成膜後のプラズマ処理に用いる、 CH_3 基を有するガスについて説明する。

【0063】

代表例として以下に示すものを用いることができる。

【0064】

(i) シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物

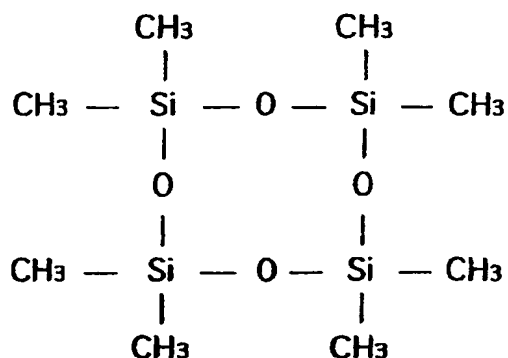
(a) Fを含まない化合物

ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO: $(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3$)

オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS)

【0065】

【化13】

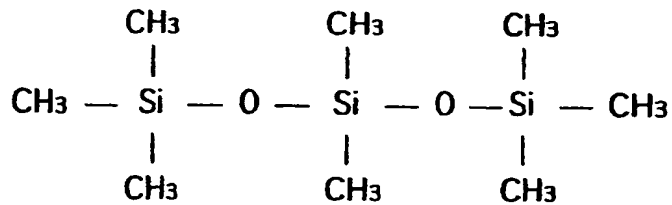


【0066】

オクタメチルトリシロキサン (OMTS)

【0067】

【化14】

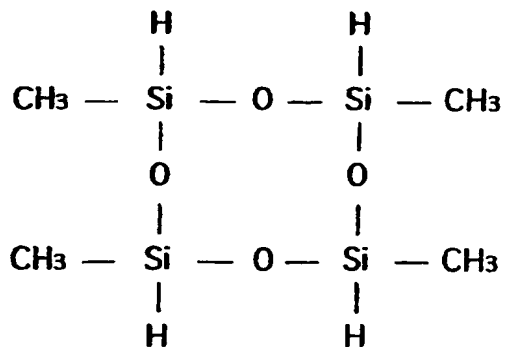


【0068】

テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)

【0069】

【化15】



【0070】

(b) Fを含む化合物

上記 (a) の化合物において、少なくとも一つのメチル基 (CH₃) を F に置き換えた化合物

(ii) C_xH_y又はC_xH_yF_z(a) C_xH_yC₂H₄(b) C_xH_yF_zC₃F₈C₄F₈CHF₃(iii) CH₃基を有するガス

- (a) 上記 (i) のシリコン含有有機化合物
- (b) メチルシラン ($\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$: $n = 0$ 乃至 3)
 - モノメチルシラン ($\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$)
 - ジメチルシラン ($\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$)
 - トリメチルシラン ($\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$)
 - テトラメチルシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)
- (c) アルコキシ結合を有する化合物
 - ジメチルジメトキシシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$)
 - ジメチルジエトキシシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)
 - メチルトリメトキシシラン ($\text{TMS}:\text{SiH}(\text{OCH}_3)_3$)

次に、上記プラズマ CVD 装置を用いてこの発明の成膜方法により形成されたシリコン含有絶縁膜の比誘電率、屈折率及びリーク電流密度を調査した結果について説明する。

【0071】

(1) 第1実施例

第1実施例の絶縁膜は低誘電率絶縁膜の一例である。試料は、銅配線が形成された基板の上に低誘電率絶縁膜であるシリコン酸化膜を形成した。そのシリコン酸化膜は、プラズマ CVD 法により以下の成膜条件で形成された。 H_2O ガス流量依存性を調べるため、 H_2O ガス流量を変化させた。

【0072】

シリコン酸化膜の成膜前に前処理を行い、銅配線の表面酸化膜を除去した。処理方法は、平行平板型プラズマ励起 CVD 装置を用い、 NH_3 を流量 500 sccm で導入してガス圧力を 1 Torr に調整し、周波数 13.56 MHz の電力を印加して NH_3 をプラズマ化し、基板を 375℃ に加熱した状態でそのプラズマに接触させた。

【0073】

(成膜条件 I)

(i) 成膜ガス条件

HMDSO ガス流量: 50 sccm

H₂O ガス流量: 200 ~ 1800 sccm

ガス圧力: 1.75 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PHF: 300 W

低周波電力(380KHz) PLF: 0 W

(iii) 基板加熱温度: 375 °C

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚: 700 nm

このシリコン酸化膜について、成膜直後における形成膜の比誘電率 (k (1MHz)) と屈折率の H₂O ガス流量依存性を調査した結果を図 4 に示す。図 4 の左側の縦軸は線型目盛りで表した比誘電率を示し、右側の縦軸は線型目盛りで表した屈折率を示す。同じく、横軸は H₂O ガス流量 (sccm) を示す。

【0074】

比誘電率 (k (1MHz)) は、シリコン酸化膜に直流電圧を印加し、その直流電圧に周波数 1 MHz の信号を重畳した C-V 測定法により容量を測定し、その容量値から算出した。また、屈折率は、エリプソメータで 6328 オングストロームの He-Ne レーザを用いて測定した。以下の実施例でも同じ。

【0075】

なお、屈折率を測定しているのは、以下のように、C-H、O-H などに起因するイオン分極及び配向分極の大きさを評価できるためである。高い周波数の光で測定しているため、イオン分極や配向分極を除いた電子分極の大きさ k_e (屈折率 n の 2 乗と表される。)を知ることができる。従って、上記比誘電率 (k (1MHz)) 及び電子分極 (k_e) により、 k (1MHz) = k_e (電子分極) + k_i (イオン分極) + k_o (配向分極) の式から、 k_i (イオン分極) + k_o (配向分極) の大きさを知ることができる。さらに、イオン分極 k_i は、FT-IR のデータから K-K 変換 (クラマースクロニッヒ変換) を使って計算することができるので、配向分極 k_o のみの大きさも知ることができる。

【0076】

図 4 によれば、成膜直後で、凡そ 2.9 とかなり低い比誘電率が得られた。比

誘電率に関し、 H_2O ガス流量に対する依存性は小さく、 H_2O ガス流量 200 乃至 1800 sccm の範囲であまり変化はなかった。その H_2O ガス流量の 200 sccm 以上という調査範囲が、低誘電率絶縁膜に関し、シリコン含有有機化合物に対する H_2O ガスの流量比を 4 以上とした根拠である。

【0077】

なお、屈折率は、 H_2O ガス流量に対する依存性は小さく、1.38 乃至 1.39 程度であり、比誘電率と屈折率の 2 乗 (約 1.9) の差は 1 以上有り、比較的大きい。

【0078】

(2) 第 2 実施例

第 2 実施例の絶縁膜は低誘電率絶縁膜の他の一例である。試料は、第 1 実施例と同じ基板の上に低誘電率絶縁膜であるシリコン酸化膜を形成した。そのシリコン酸化膜は、プラズマ CVD 法により以下の成膜条件で形成された。 C_4F_8 ガス流量依存性を調べるため、 C_4F_8 ガス流量を変化させた。第 2 実施例においても、シリコン酸化膜の成膜前に、第 1 実施例と同様な条件で前処理を行い、銅配線の表面酸化膜を除去した。

【0079】

(成膜条件 II)

(i) 成膜ガス条件

HMDSO ガス流量：50 sccm

H_2O ガス流量：1000 sccm

C_4F_8 ガス流量：0～50 sccm

ガス圧力：1.5 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力 (13.56MHz) PHF：300 W

低周波電力 (380KHz) PLF：0 W

(iii) 基板加熱温度：375℃

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚：500 nm

このシリコン酸化膜について、成膜直後の形成膜の比誘電率 (k) と屈折率の C_4F_8 ガス流量依存性を調査した結果を図 5 に示す。図 5 の左側の縦軸は線型目盛りで表した比誘電率を示し、右側の縦軸は線型目盛りで表した屈折率を示す。同じく、横軸は C_4F_8 ガス流量 (sccm) を示す。

【0080】

図 5 によれば、第 1 実施例の成膜ガスに C_4F_8 ガスを添加しているが、比誘電率は第 1 実施例とほぼ同じく、凡そ 2.9 であった。比誘電率に関し、 C_4F_8 ガス流量に対する依存性は少なく、 C_4F_8 ガス流量 0 乃至 50 sccm の範囲であまり変化はなかった。

【0081】

なお、屈折率は 1.37 乃至 1.39 が得られた。比誘電率と屈折率の 2 乗の差は第 1 実施例と同じ程度あり、比較的大きい。

【0082】

(3) 第 3 実施例

第 3 実施例の絶縁膜は低誘電率絶縁膜の他の一例である。ここでは、成膜後の He- H_2 プラズマ処理の前後での特性変動 (比誘電率、屈折率) について調査した。試料は、第 1 実施例と同じ基板の上に低誘電率絶縁膜であるシリコン酸化膜を形成した。そのシリコン酸化膜は、プラズマ CVD 法により以下の成膜条件で形成された。 H_2O ガス流量依存性を調べるため、 H_2O ガス流量を変化させた。第 3 実施例においても、シリコン酸化膜の成膜前に、第 1 実施例と同様な条件で前処理を行い、銅配線の表面酸化膜を除去した。

【0083】

(成膜条件 III)

(i) 成膜ガス条件

HMDSO ガス流量: 50 sccm

H_2O ガス流量: 200 ~ 1400 sccm

ガス圧力: 2.0 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力 (13.56MHz) PHF: 300 W

低周波電力(380KHz) PLF: 0 W

(iii) 基板加熱温度: 200℃

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚: 700 nm

(プラズマ処理条件)

(i) 雰囲気

ガス: He に H₂ を 3 % 混合させたガス (He-H₂(3 %) と表示)

ガス圧力: 0.5 Torr

(ii) プラズマ化条件

PHF: 400 W

(iii) 基板加熱温度: 375℃

(iv) 処理時間: 2 分

図 6 は、上記成膜条件 III により成膜したシリコン酸化膜について、上記プラズマ処理条件でプラズマ処理した前後での特性 (比誘電率、屈折率) 変動について調査した結果を示すグラフである。図 6 の左側の縦軸は線型目盛りで表した比誘電率を示し、右側の縦軸は線型目盛りで表した屈折率を示す。同じく、横軸は H₂O ガス流量 (sccm) を示す。図中、●印は成膜後、プラズマ処理前の形成膜の比誘電率を示し、○印はプラズマ処理後の形成膜の比誘電率を示す。◆印は成膜後、プラズマ処理前の形成膜の屈折率を示し、◇印はプラズマ処理後の形成膜の屈折率を示す。

【0084】

図 6 によれば、成膜直後の比誘電率凡そ 2.9 であったものが、プラズマ処理後に凡そ 2.47 に低減した。この場合も、比誘電率は H₂O ガス流量に対する依存性は少なく、H₂O ガス流量 200 乃至 1400 sccm の範囲であまり変化はなかった。このように、プラズマ処理による比誘電率低減の効果は著しい。

【0085】

一方、成膜直後の屈折率凡そ 1.4 であったものが、プラズマ処理後に凡そ 1.51 に増加した。また、H₂O ガス流量に対する依存性は少なかった。従って、プラズマ処理により比誘電率と屈折率の 2 乗 (約 2.3) の差は小さくなった

。この結果より、電子分極は少し増加するが、それ以上に、結合が弱いと考えられる C-H や O-H に起因するイオン分極及び配向分極は減少していることが確認できた。即ち、プラズマ処理により C-H や O-H が形成膜から除去されて比誘電率が低減することを確認できた。

【0086】

(4) 第4実施例

第4実施例の絶縁膜は Cu バリア絶縁膜の一例である。試料は、図11に示すように、銅膜31の上に Cu バリア絶縁膜であるシリコン酸化膜32を形成した。そのシリコン酸化膜32は、プラズマ CVD 法により以下の成膜条件で形成された。H₂O ガス流量依存性を調べるため、H₂O ガス流量を変化させた。第4実施例においても、シリコン酸化膜の成膜前に、第1実施例と同様な条件で銅配線の前処理を行い、表面酸化膜を除去した。

【0087】

(成膜条件IV)

(i) 成膜ガス条件

HMD SO ガス流量: 50 sccm

H₂O ガス流量: 0 ~ 2000 sccm

ガス圧力: 1.0 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PHF: 0 W

低周波電力(380KHz) PLF: 150 W

(iii) 基板加熱温度: 375 °C

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚: 50 nm

このシリコン酸化膜32について、成膜直後の比誘電率(k)と屈折率の H₂O ガス流量依存性を調査した結果を図7に示す。図7の左側の縦軸は線型目盛りで表した比誘電率を示し、右側の縦軸は線型目盛りで表した屈折率を示す。同じく、横軸は H₂O ガス流量 (sccm) を示す。

【0088】

図 7 によれば、 H_2O ガス流量が凡そ 4 0 0 sccm までは H_2O ガス流量の増加とともに比誘電率も増加した。即ち、 H_2O ガス流量 0 sccm で比誘電率 3. 7 であったものが、 H_2O ガス流量 4 0 0 sccm で比誘電率 4. 2 となった。 H_2O ガス流量 4 0 0 sccm より大きい範囲では、 H_2O ガス流量の増加とともに比誘電率はあまり変化せず、4. 2 程度で推移した。

【0 0 8 9】

なお、屈折率に関しては、 H_2O ガス流量が凡そ 4 0 0 sccm までは H_2O ガス流量の増加とともにあまり変化せず、ほぼ 1. 6 6 前後であった。しかし、 H_2O ガス流量 4 0 0 sccm 以降は、 H_2O ガス流量の増加とともに減少した。即ち、 H_2O ガス流量 4 0 0 sccm で 1. 6 6 であったものが、 H_2O ガス流量 2 0 0 0 sccm で 1. 5 5 となった。

【0 0 9 0】

また、同じ成膜条件で作成したシリコン酸化膜について、熱処理前後でのリーク電流密度を調査した。熱処理条件は以下の通りである。

【0 0 9 1】

(熱処理条件)

(i) 雰囲気ガス： N_2

(ii) 基板加熱温度：4 5 0 $^{\circ}\text{C}$

(iii) 処理時間：4 時間

その結果を図 8 に示す。図 8 の縦軸は対数目盛りで表したリーク電流密度 (A/cm^2) を示し、横軸は線型目盛りで表した電界強度 (MV/cm) を示す。その電界強度は印加した電圧より換算したものである。

【0 0 9 2】

図 8 によれば、Cu に対する拡散阻止能力は成膜時の H_2O ガス流量に依存することが確認できた。即ち、成膜時の H_2O ガス流量 4 0 0 sccm の場合、熱処理前には高い電界強度まで急激に立ち上がる現象は見られなかったが、熱処理後には電界強度が低いところで、急激に立ち上がる現象が見られた。このことは Cu の拡散により形成膜の絶縁性がなくなっていることを示している。これに対して、成膜時の H_2O ガス流量 6 0 0 sccm 以上では、そのような現象は観察されず、

形成膜はCuの拡散阻止能力を保持していることを示している。そのH₂Oガス流量600sccm以上という範囲が、Cuバリア絶縁膜の成膜ガスに関し、シリコン含有有機化合物に対するH₂Oガスの流量比を12以上とした根拠である。

【0093】

(5) 第5実施例

第5実施例の絶縁膜はCuバリア絶縁膜の他の一例である。試料は、第4実施例と同じく銅膜31の上にCuバリア絶縁膜であるシリコン酸化膜32aを形成した。そのシリコン酸化膜32aは、プラズマCVD法により以下の成膜条件で形成された。C₂H₄ガス流量依存性を調べるため、C₂H₄ガス流量を変化させた。第3実施例においても、シリコン酸化膜の成膜前に、第1実施例と同様な条件で銅配線の前処理を行い、表面酸化膜を除去した。

【0094】

(成膜条件V)

(i) 成膜ガス条件

HMDSOガス流量: 50 sccm

H₂Oガス流量: 1000 sccm

C₂H₄ガス流量: 0~300 sccm

ガス圧力: 1.0 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PHF: 0 W

低周波電力(380KHz) PLF: 150 W

(iii) 基板加熱温度: 375℃

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚: 50 nm

このシリコン酸化膜32aについて、比誘電率(k)と屈折率の成膜時のC₂H₄ガス流量依存性を調査した結果を図9に示す。図9の左側の縦軸は線型目盛りで表した比誘電率を示し、右側の縦軸は線型目盛りで表した屈折率を示す。同じく、横軸はC₂H₄ガス流量(sccm)を示す。

【0095】

図 9 によれば、成膜時の C_2H_4 ガス流量に対して比誘電率はあまり変化せず、4.3 乃至 4.4 程度で推移した。なお、屈折率に関しては、 C_2H_4 ガス流量の増加とともに増大した。即ち、 C_2H_4 ガス流量 0 sccm で 1.62 であったものが、 C_2H_4 ガス流量 300 sccm で 1.71 となった。

【0096】

また、同じ成膜条件で作成したシリコン酸化膜について、熱処理前後でのリーク電流密度を調査した。熱処理条件は第 4 実施例と同じとした。

【0097】

その結果を図 10 に示す。図 10 の縦軸は対数目盛りで表したリーク電流密度 (A/cm^2) を示し、横軸は線型目盛りで表した電界強度 (MV/cm) を示す。

【0098】

図 10 によれば、 C_2H_4 ガス流量 0 sccm 以外は熱処理前より、リーク電流密度が急激な立ち上がりをする電界強度は低下したが、ダメージとなる程度ではなく、Cu に対する拡散阻止能力は成膜時の C_2H_4 ガス流量に依存しないことが確認できた。

(第 2 の実施の形態)

次に、図 12 (a) ~ (c)、図 13 (a)、(b)、及び図 14 (a)、(b) を参照して、本発明の第 2 の実施の形態に係る半導体装置及びその製造方法を説明する。

【0099】

図 14 (b) は、本発明の第 2 の実施の形態に係る半導体装置を示す断面図である。この半導体装置は、同図に示すように、基板 61 上に下部配線埋込絶縁膜 62 が形成されている。下部配線埋込絶縁膜 62 は、膜厚約 500 nm の SiO_2 膜からなる低誘電率を有する主たる絶縁膜 (低誘電率絶縁膜) 62a と、膜厚約 50 nm の SiO_2 膜からなる第 1 の上部保護層 (Cu バリア絶縁膜) 63a とが積層されてなる。下部配線埋込絶縁膜 62 を貫通する下部配線溝 64 に銅拡散阻止膜である TaN 膜 65a と銅膜 65b とからなる下部配線 65 が埋め込まれている。基板 61 は半導体基板や他の導電層でもよいし、絶縁性基板でもよい。

【0100】

これらの上にビアホール68が形成された配線層間絶縁膜66と上部配線溝69が形成された上部配線埋込絶縁膜67が形成されている。

【0101】

配線層間絶縁膜66は膜厚約50nmのSiO₂膜からなる第2の下部保護層(Cuバリア絶縁膜)66aと、膜厚約500nmのSiO₂膜からなる低誘電率を有する主たる絶縁膜(低誘電率絶縁膜)66bと、膜厚約50nmのSiO₂膜からなる第2の上部保護層(Cuバリア絶縁膜)66cとから構成されている。上部配線埋込絶縁膜67は、膜厚約500nmのSiO₂膜からなる低誘電率を有する主たる絶縁膜(低誘電率絶縁膜)67aと、膜厚約50nmのSiO₂膜からなる第3の上部保護層(Cuバリア絶縁膜)67bとから構成されている。

【0102】

上部配線溝69はビアホール68よりも大きい開口面積を有し、ビアホール68と接続するように形成されている。ビアホール68と上部配線溝69内には、よく知られたデュアルダマシン法により銅拡散阻止膜であるTa₂N膜70aと銅膜70bとからなる接続導体70と同じく銅拡散阻止膜であるTa₂N膜70aと銅膜70bとからなる上部配線71が一体的に埋め込まれている。そして、最上部全面はこの発明に係るSiO₂膜からなる最上部保護層(Cuバリア絶縁膜)72によって被覆されている。

【0103】

以上の低誘電率絶縁膜及びCuバリア絶縁膜はすべて本発明に係る絶縁膜である。

【0104】

次に、図12(a)～(c)、図13(a)、(b)、及び図14(a)、(b)を参照して本発明の第2の実施の形態に係る半導体装置の製造方法を説明する。図1の成膜/処理装置を用いるものとする。

【0105】

まず、図12(a)に示すように、成膜/処理装置のチャンバ1内に基板61を搬入し、基板61上に、低誘電率を有する膜厚約500nmのSiO₂膜62を形

成する。SiO₂膜 6 2 は下部配線埋込絶縁膜の主たる絶縁膜となる。成膜ガス条件は、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物、例えばHMDSOガス流量を50 sccm、H₂Oガス流量を1000 sccmとし、そのガス圧力を1.75 Torrとする。成膜ガスのプラズマ化条件は、周波数380 kHzの低周波電力（PLF）を印加せず、周波数13.56 MHzの高周波電力（PHF）を300 W印加する。また、基板温度を375℃とする。この成膜条件は、第1の実施の形態の第1実施例の成膜条件Iに相当する。さらに、成膜後、第3実施例のプラズマ処理、又は窒素或いは不活性ガス雰囲気中でのアニール処理と、減圧中でのCH₃基を有するガスによる耐水性処理とを同じチャンバ1内で行う。

【0106】

引き続き、大気に曝さないで、同じチャンバ1内で、成膜ガスとしてシロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物、例えばHMDSOガスとH₂Oを用いたプラズマCVD法により、膜厚約50 nmのSiO₂膜（Cuバリア絶縁膜）6 3を形成する。成膜ガス条件は、HMDSOガス流量を50 sccm、H₂Oガス流量を1000 sccmとし、そのガス圧力を1.0 Torrとする。成膜ガスのプラズマ化条件は、周波数13.56 MHzの高周波電力（PHF）を印加せず、周波数380 kHzの低周波電力（PLF）を150 W印加する。また、基板温度を375℃とする。この成膜条件は、第1の実施の形態の第4実施例の成膜条件IVに相当する。成膜されたSiO₂膜 6 3は、周波数1 MHzで測定した比誘電率が凡そ4.2であり、電界強度4 MV/cmのときリーク電流が10⁻⁶ A/cm²であった。

【0107】

次いで、チャンバ1内から基板 6 1を外部に取り出し、SiO₂膜 6 3上に化学増幅レジストなどからなるレジスト膜を形成する。次いで、フォトリソグラフィ法により配線溝を形成すべき領域にレジスト膜の開口部を形成し、図12（b）に示すように、マスク 7 3 aを形成する。このとき、SiO₂膜 6 3は窒素を含まないので、レジスト膜 7 3 aの架橋反応は窒素による過剰な架橋反応が抑制されて露光範囲により決まる領域だけに生じるため、寸法精度の良いマスク 7 3 aを形成することができる。次いで、図12（b）に示すように、マスク 7 3 aに基づい

てSiO₂膜63及び62をエッチングして配線溝64を形成する。SiO₂膜63aは保護層となる。

【0108】

次に、図12(c)に示すように、配線溝64の内面に銅拡散阻止膜としてTaN膜65aを形成する。続いて、図示しない銅シード層を形成した後、銅膜65bを埋め込んで、TaN膜65a及び銅膜65bからなる下部配線65を形成する。

【0109】

次いで、成膜前に、銅膜65b表面の前処理を行い、表面酸化膜を除去した。その処理方法は、平行平板型プラズマ励起CVD装置を用い、NH₃を流量500 sccmで導入してガス圧力を1 Torrに調整し、周波数13.56 MHzの電力を印加してNH₃をプラズマ化し、基板61を375℃に加熱した状態で銅膜65bをそのプラズマに接触させる。

【0110】

次に、成膜装置のチャンバ1内に基板61を搬入し、図13(a)に示すように、下部配線65を被覆するSiO₂膜からなる保護層(Cuバリア絶縁膜)66aを形成する。保護層66aに関し、成膜条件は、HMDSOガス流量を50 sccm、H₂Oガス流量を1000 sccm、C₂H₄ガス流量を100 sccmとし、そのガス圧力を1.0 Torrとする。成膜ガスのプラズマ化条件は、周波数13.56 MHzの高周波電力(PHF)を印加せず、周波数380 kHzの低周波電力(PLF)を150 W印加する。また、基板温度を375℃とする。この成膜条件は、第1の実施の形態の第5実施例の成膜条件Vに相当する。

【0111】

その後、この保護層66a上に、配線層間絶縁膜66の主たる絶縁膜となる、膜厚約500 nmのSiO₂膜からなる絶縁膜(低誘電率絶縁膜)66b、及び膜厚約50 nmのSiO₂膜からなる保護層(Cuバリア絶縁膜)66cを、同じチャンバ1内で連続形成し、接続導体を埋め込むための配線層間絶縁膜66を形成する。

【0112】

主たる絶縁膜 66b に関し、下部配線埋込絶縁膜 62 の成膜条件、及び成膜後の膜の処理条件と同じとする。また、保護層 66c に関し、保護層 66a の成膜条件と同じとする。

【0113】

続いて、同じようにして保護層 66c 上に配線埋込絶縁膜の主たる絶縁膜となる、SiO₂ 膜からなる絶縁膜（低誘電率絶縁膜）67a、及び SiO₂ 膜からなる保護層（Cuバリア絶縁膜）67b を同じチャンバ 1 内で連続形成し、上部配線を埋め込む配線埋込絶縁膜 67 を形成する。主たる絶縁膜 67a に関し、下部配線埋込絶縁膜 62 の成膜条件、及び成膜後の膜の処理条件と同じとする。保護層 67b に関し、保護層 66a の成膜条件と同じとする。

【0114】

次に、成膜装置のチャンバ 1 内から基板 61 を外部に取り出し、図 13 (b) 乃至図 14 (b) に示すように、良く知られたデュアルダマシン法により、接続導体 70 と上部配線 71 を形成する。以下に、デュアルダマシン法を詳細に説明する。

【0115】

即ち、保護層 67b 上にレジスト膜を形成した後、フォトリソグラフィ法によりビアホールを形成すべき領域にレジスト膜の開口部を形成し、図 13 (b) に示すように、マスク 73b を形成する。このとき、保護層 67b は窒素を含まないので、レジスト膜 73b の架橋反応は窒素による過剰な架橋反応が抑制されて露光範囲により決まる領域だけに生じるため、寸法精度の良いマスク 73b を形成することができる。

【0116】

次いで、レジスト膜 73b の開口部を通して保護層 67b 及び絶縁膜 67a、保護層 66c 及び絶縁膜 66b をエッチングし、貫通させる。これにより、配線層間絶縁膜 66 のうち保護層 66c 及び主たる絶縁膜 66b に開口部 68 が形成される。

【0117】

次に、保護層 67b 上に別のレジスト膜を形成し、配線溝を形成すべき領域に

開口部を形成し、図 14 (a) に示すように、マスク 73 c を形成する。このとき、保護層 67 b、絶縁膜 67 a、保護層 66 c、絶縁膜 66 b 及び保護層 66 a は窒素を含まないので、レジスト膜 73 c の架橋反応は窒素による過剰な架橋反応が抑制されて露光範囲により決まる領域だけに生じるため、寸法精度の良いマスク 73 c を形成することができる。

【0118】

次いで、このマスク 73 c の開口部は最初の開口部の開口面積よりも大きく、かつ最初の開口部を含むように形成される。次いで、マスク 73 c の開口部を通して保護層 67 b 及び絶縁膜 67 a をエッチングし、貫通させる。このとき、下地の保護層 66 c は C_2H_4 ガスを含む成膜ガスにより成膜されているので、主たる絶縁膜 67 a のエッチングガスに対してエッチング耐性を有し、このため、保護層 66 c でエッチングが停止される。これにより、配線埋込絶縁膜 67 に配線溝 69 が形成される。その後、保護層 66 a をエッチングして、配線層間絶縁膜 66 を貫通するビアホール 68 を形成する。これにより、ビアホール 68 底部に下部配線 65 が露出し、ビアホール 68 を通して下部配線 65 と配線溝 69 とが繋がる。

【0119】

次に、図 14 (b) に示すように、TaN 膜 70 a をビアホール 68 と配線溝 69 の内面に形成した後、図示しない銅シード層を形成し、更にその上に銅膜 70 b を埋め込んで、接続導体 70 と上部配線 71 を形成する。以上が所謂デュアルダマシン法である。

【0120】

次に、成膜前に、銅膜 65 b 表面の前処理条件と同じ条件で、銅膜 70 b 表面の前処理を行い、表面酸化膜を除去した。次いで、保護層 63 又は 66 a と同じ成膜方法により、全面に SiO_2 膜からなる保護層 72 を形成する。以上により、銅膜を主とする多層配線を有する半導体装置が完成する。

【0121】

以上のように、この第 2 の実施の形態の半導体装置の製造方法によれば、主たる絶縁膜 62 a、66 b、67 a は、第 1 の実施の形態の第 1 実施例の成膜条件

Iで成膜し、成膜後にプラズマ処理又はアニール処理と、耐水性処理とを行っている。即ち、第1の実施の形態の第3実施例類似の成膜条件で作成されているため、主たる絶縁膜62a、66b、67aは2.5以下の低誘電率を有し、かつ耐湿性が高くなっている。また、保護層63a、66a、66c、67b、72は第1の実施の形態の第4及び第5実施例の成膜条件IV又はVで形成されているため、Cuに対して高い拡散阻止能力を有する。

【0122】

しかも、表面に露出する絶縁膜66b、67aや保護層66a、66c、67bが窒素を含まないので、フォトリソグラフィ法により下部配線溝64、ビアホール68、及び上部配線溝69を形成する際に、寸法精度の良いマスク73cを形成することができる。

【0123】

さらに、配線層間絶縁膜66及び配線埋込絶縁膜67を下から順に開口面積が大きくなるように貫通させて、ビアホール68とビアホール68と繋がった配線溝69とを交互に形成している。即ち、保護層66cは主たる絶縁膜67aを選択的にエッチングする際にエッチングされる絶縁膜67aの下地となる。この発明が適用される保護層66cはC₂H₄を含む成膜ガスにより形成されているため、主たる絶縁膜67aのエッチャントに対してエッチングストップパとして有効に機能するとともに、下層の絶縁膜66bの過剰エッチングに対するマスクとして有効に機能する。

【0124】

以上、実施の形態によりこの発明を詳細に説明したが、この発明の範囲は上記実施の形態に具体的に示した例に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲の上記実施の形態の変更はこの発明の範囲に含まれる。

【0125】

例えば、第2の実施の形態では、主たる絶縁膜（低誘電率絶縁膜）62a、66b、67aの成膜条件を、第1の実施の形態における第1実施例と第3実施例に記載の条件としているが、第1の実施の形態で説明した成膜条件の範囲で適宜変更して適用することができる。

【0126】

また、保護層（Cuバリア絶縁膜）63a、66a、66c、67b、72の成膜条件を、第1の実施の形態における第4実施例、第5実施例に記載の条件としているが、第1の実施の形態で説明した成膜条件の範囲で適宜変更して適用することができる。

【0127】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、低誘電率絶縁膜の成膜において、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物とH₂Oを含み、シリコン含有有機化合物に対するH₂Oの流量比を4以上に、かつガス圧力を1.5Torr以上になるように調整して成膜ガスを生成し、その成膜ガスを周波数1MHz以上の高周波電力でプラズマ化し、400℃以下に加熱した基板上に成膜している。さらに、成膜後、He等を周波数1MHz以下の電力でプラズマ化し、そのプラズマにより形成膜に対してプラズマ処理し、又は窒素ガス等を用いて400℃以上の温度でアニール処理し、その後に、CH₃基を有するガスの減圧雰囲気中で加熱する耐水性処理を行っている。これにより、低誘電率絶縁膜において、2.3乃至2.4と低い比誘電率で、耐湿性に優れた特性を維持しつつ、窒素を含まないようにし、或いはレジストの架橋反応に影響を与えない程度に窒素含有量を抑制することができる。

【0128】

また、低誘電率絶縁膜とともに用いるCuバリア絶縁膜においては、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物とH₂Oを含み、シリコン含有有機化合物に対するH₂Oの流量比を1.2以上と高めるとともに、ガス圧力を1.0Torr以下と低くして成膜ガスを生成し、その成膜ガスを好ましくは周波数1MHz以下の低周波電力を印加してプラズマ化し、200乃至400℃に昇温した基板上に成膜している。以上の成膜条件とすることで、Cuの拡散を阻止する機能を高めた、さらに膜質の良い膜を形成しつつ、窒素を含まないようにし、或いはレジストの架橋反応に影響を与えない程度に窒素含有量を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に用いられるプラズマ CVD 装置の構成を示す側面図である。

【図 2】

本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に用いられる低誘電率絶縁膜、及び Cu バリア絶縁膜の成膜工程について示すフローチャートである。

【図 3】

本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に用いられる低誘電率絶縁膜、及び Cu バリア絶縁膜の成膜ガスに関し、特に有効なガスの組み合わせについて示す表である。

【図 4】

本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 1 実施例の成膜条件 I で形成されたシリコン酸化膜に関し、その比誘電率及び屈折率の H_2O 流量依存性を示すグラフである。

【図 5】

本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 2 実施例の成膜条件 II で形成されたシリコン酸化膜に関し、その比誘電率及び屈折率の C_4F_8 流量依存性を示すグラフである。

【図 6】

本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 3 実施例の成膜条件 III で形成されたシリコン酸化膜に関し、成膜後のプラズマ処理前後におけるその比誘電率及び屈折率の H_2O 流量依存性を示すグラフである。

【図 7】

本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 4 実施例の成膜条件 IV で形成されたシリコン酸化膜に関し、その比誘電率及び屈折率の H_2O 流量依存性を示すグラフである。

【図 8】

本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 4 実施例の成膜条件 IV で形成されたシリコン酸化膜に関し、加熱処理前後におけるリーク電

流密度の電界強度依存性を示すグラフである。

【図 9】

本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 5 実施例の成膜条件 V で形成されたシリコン酸化膜に関し、その比誘電率及び屈折率の C_2H_4 流量依存性を示すグラフである。

【図 10】

本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 5 実施例の成膜条件 V で形成されたシリコン酸化膜に関し、加熱処理前後におけるリーク電流密度の電界強度依存性を示すグラフである。

【図 11】

本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 4、第 5 実施例に用いた試料の構造を示す断面図である。

【図 12】

(a) 乃至 (c) は、本発明の第 2 の実施の形態の半導体装置及びその製造方法について示す断面図 (その 1) である。

【図 13】

(a)、(b) は、本発明の第 2 の実施の形態の半導体装置及びその製造方法について示す断面図 (その 2) である。

【図 14】

(a)、(b) は、本発明の第 2 の実施の形態の半導体装置及びその製造方法について示す断面図 (その 3) である。

【符号の説明】

- 1 チャンバ
- 2 上部電極
- 3 下部電極
- 4 排気配管
- 5 バルブ
- 6 排気装置
- 7 高周波電力供給電源 (RF 電源)

8 低周波電力供給電源

9 a 配管

9 b～9 h 分岐配管

10 a～10 o 開閉手段

11 a～11 g 流量調整手段

12 ヒータ

21、61 基板

31 銅膜

32、32 a シリコン酸化膜

62 下部配線埋込絶縁膜

62 a、66 b、67 a 主たる絶縁膜（低誘電率絶縁膜）

63 a、66 a、66 c、67 b 保護層（Cuバリア絶縁膜）

64 下部配線溝

65 下部配線

65 b、70 b 銅膜

66 配線層間絶縁膜

67 上部配線埋込絶縁膜

68 開口部

69 上部配線溝

73 a、73 b、73 c マスク

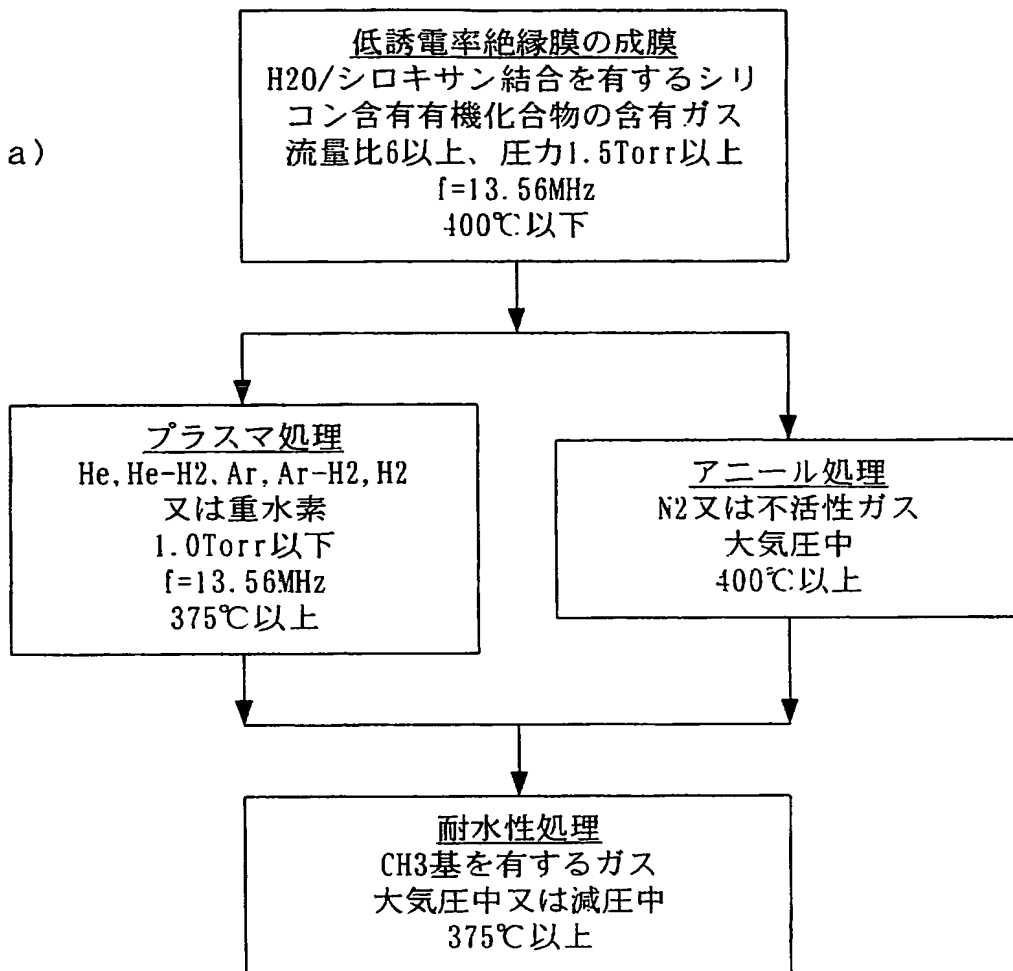
101 成膜／処理装置

101 A 成膜／処理部

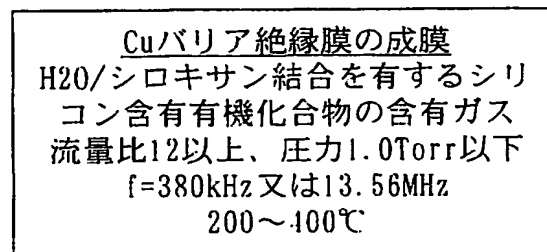
101 B 成膜ガス／処理ガス供給部

【図2】

(a)



(b)

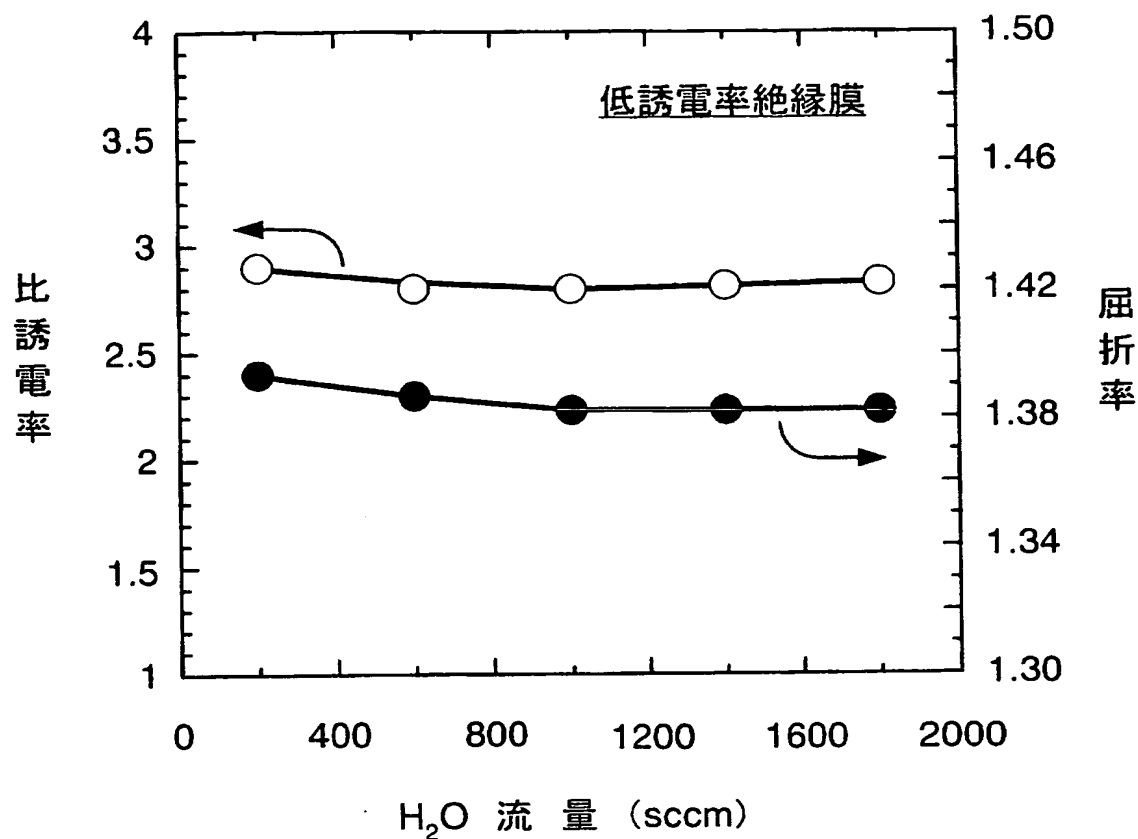


【図3】

形成膜の表示	1(2)	3(4)	5(6)	7(8)	9(10)	11(12)	13(14)
形成膜種類	Low-k	Low-k	バリア	バリア	バリア	バリア	バリア
H ₂ O	○	○	○	○	○	○	○
シロキサン(F含有物も含む)	○	○	○	○	○	○	○
C _x H _y , C _x H _y F _z	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)
N ₂ O				○			○
NH ₃					○		○
N ₂						○	
プラズマ処理	○						
アニール処理		○					
耐水性処理	○	○					

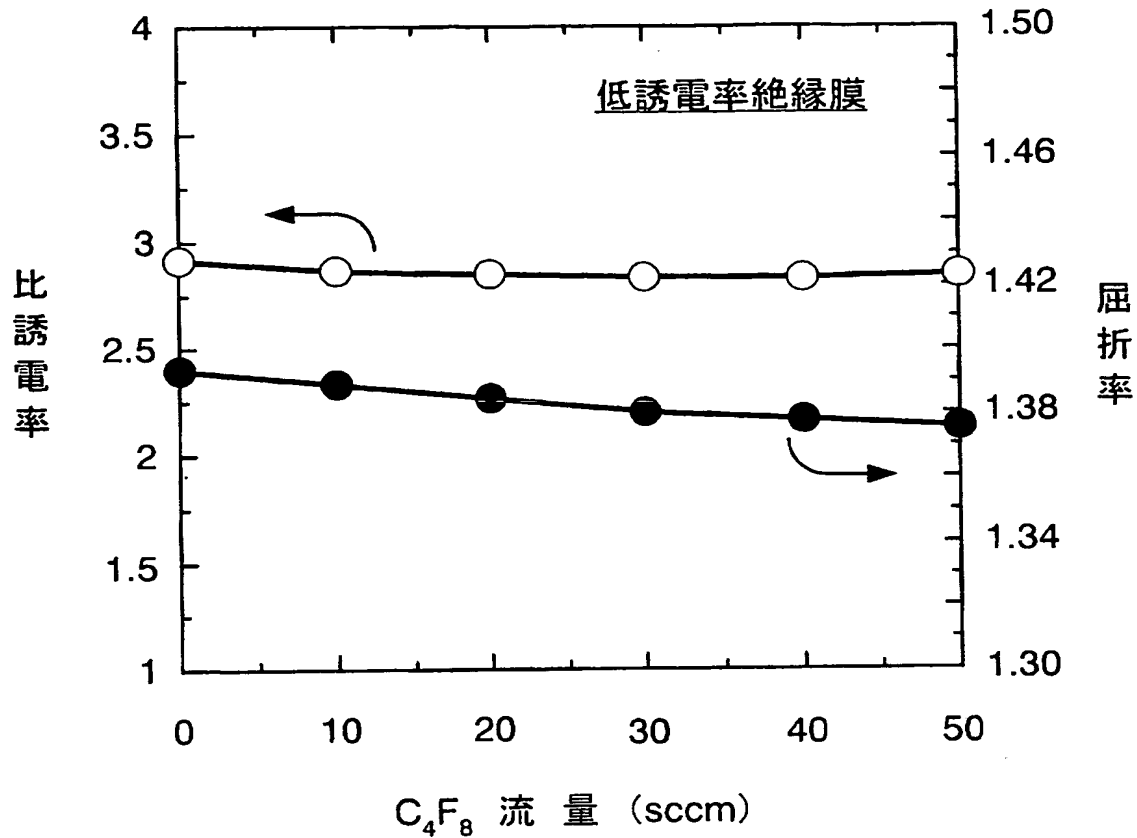
- 注1) 形成膜種類欄の「Low-k」は低誘電率絶縁膜を表し、「バリア」はバリア絶縁膜を表す。
- 注2) C_xH_y, C_xH_yF_z欄の(○)は、C_xH_y又はC_xH_yF_zを添加する場合と添加しない場合の両方を含むことを表す。
- 注3) バリア絶縁膜に関し、場合により、プラズマ処理欄のプラズマ処理又はアニール処理欄のアニール処理と、耐水性処理欄の耐水性処理とを行ってもよい。

【図 4】

成膜条件 I

- (i) 成膜ガス
 - HMDSOガス流量: 50sccm
 - H₂Oガス流量: 200~1800sccm
 - ガス圧力: 1.75Torr
- (ii) プラズマ化条件
 - PHF: 300W
 - PLF: 0W
- (iii) 基板温度: 375°C
- (iv) 形成膜膜厚: 700nm

【図5】

成膜条件Ⅱ

(i) 成膜ガス

HMDSOガス流量: 50sccm

H₂Oガス流量: 1000sccmC₄F₈ガス流量: 0~50sccm

ガス圧力: 1.5Torr

(ii) プラズマ化条件

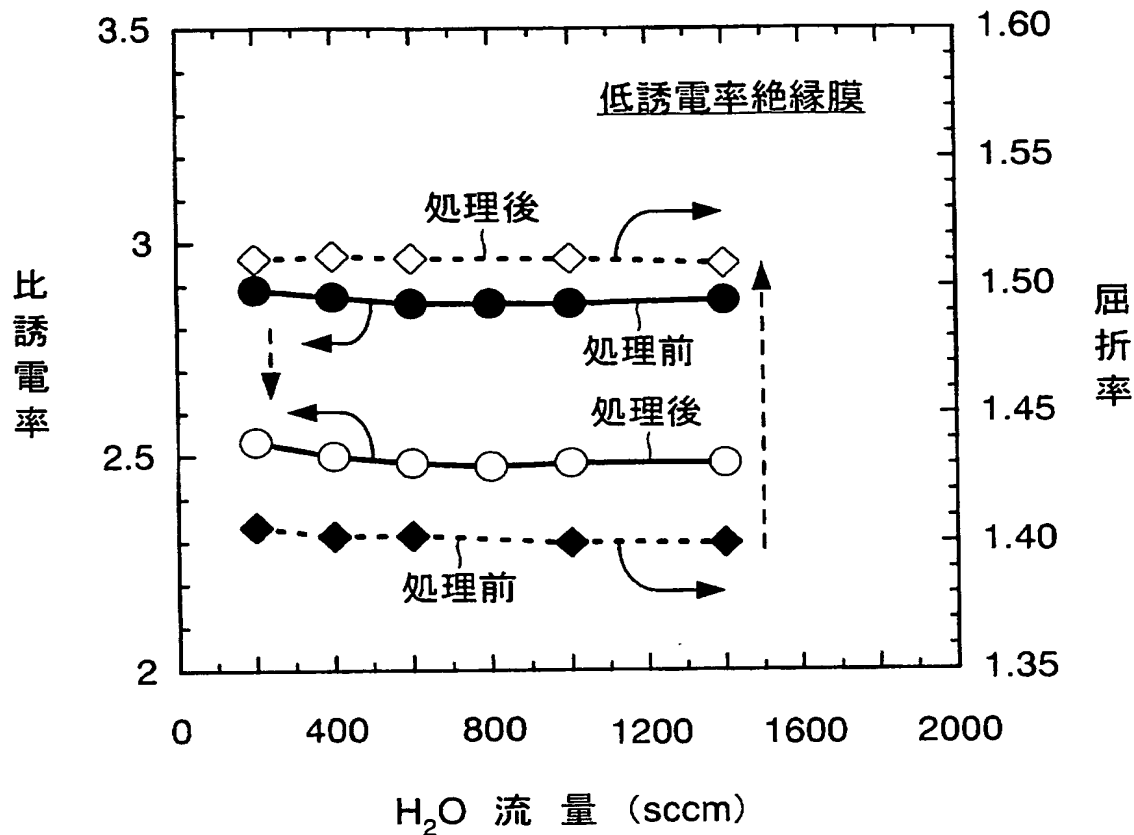
PHF: 300W

PLF: 0W

(iii) 基板温度: 375°C

(iv) 形成膜膜厚: 500nm

【図 6】

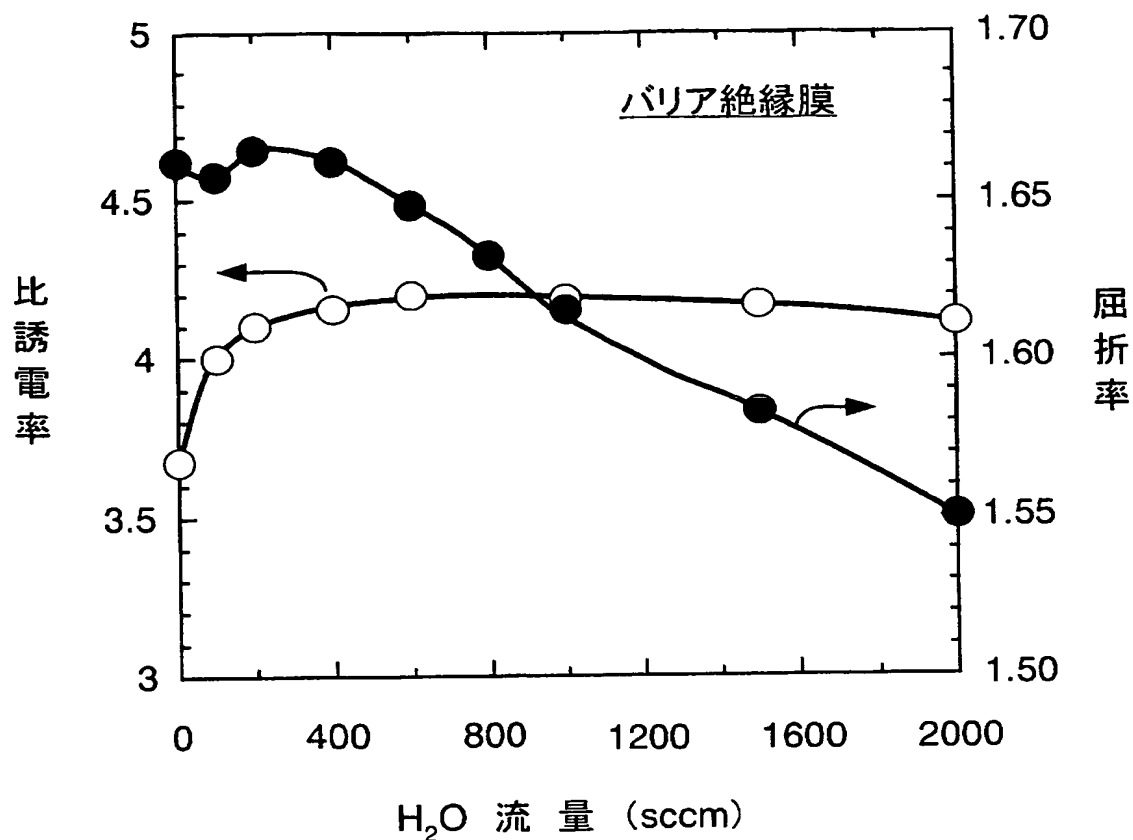
He-H₂プラズマ処理前後の特性変動成膜条件Ⅲ

- (i) 成膜ガス
 - HMDSOガス流量: 50sccm
 - H₂Oガス流量: 200~1400sccm
 - ガス圧力: 2Torr
- (ii) プラズマ化条件
 - PHF: 300W
 - PLF: 0W
- (iii) 基板温度: 200°C
- (iv) 形成膜膜厚: 700nm

プラズマ処理条件

- (i) 雰囲気
 - ガス: He-H₂
 - 圧力: 0.5Torr
- (ii) プラズマ化条件
 - PHF: 400W
- (iii) 基板温度: 375°C
- (iv) 処理時間: 2分

【図7】



成膜条件IV

(i) 成膜ガス

HMDSOガス流量: 50sccm

H₂Oガス流量: 0~2000sccm

ガス圧力: 1Torr

(ii) プラズマ化条件

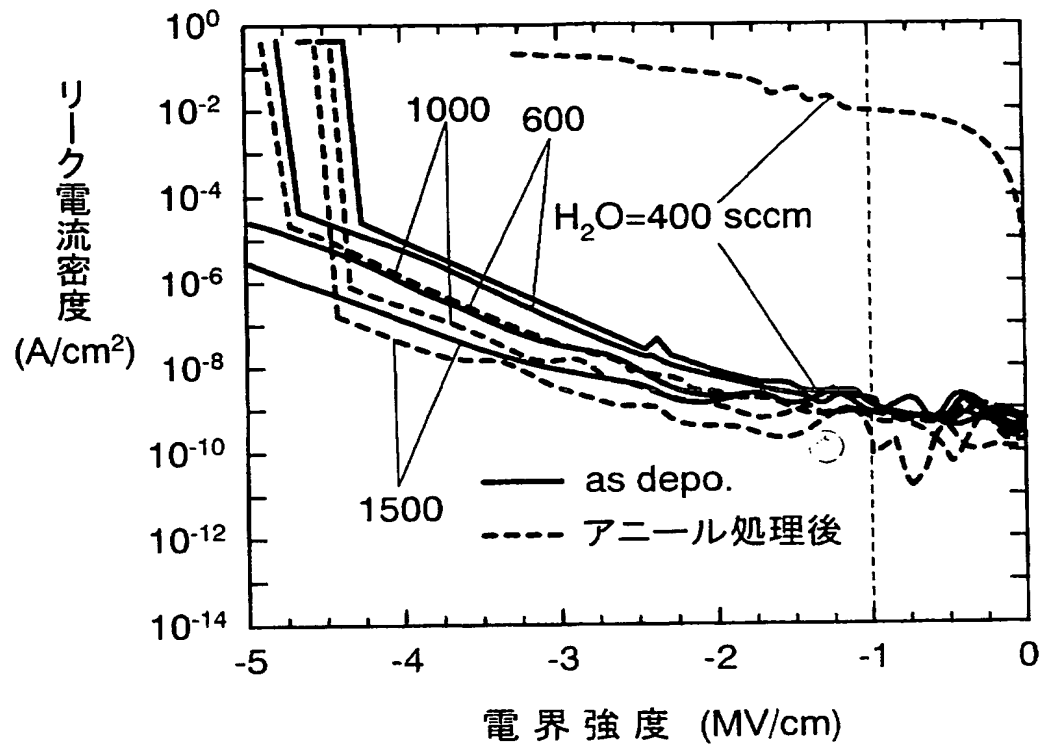
PHF: 0W

PLF: 150W

(iii) 基板温度: 375°C

(iv) 形成膜膜厚: 50nm

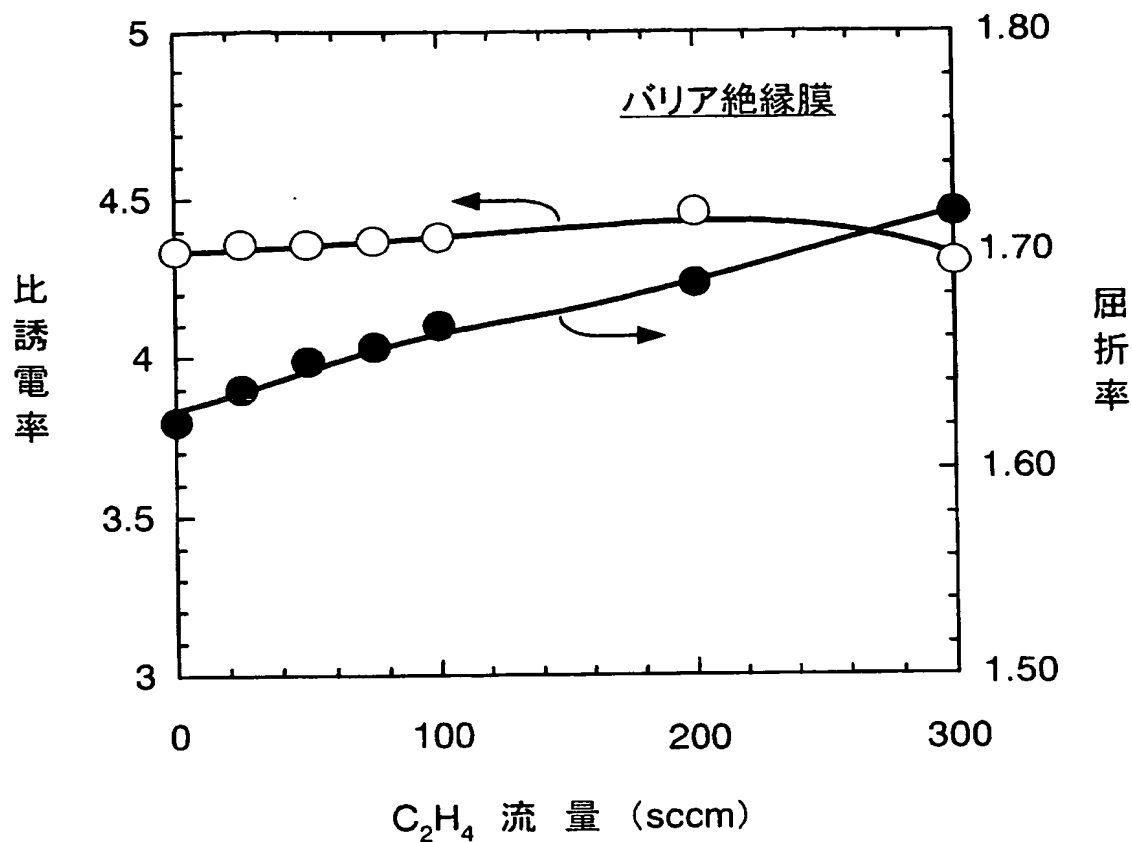
【図8】



熱処理条件

- (i) 雰囲気: N₂ガス
- (ii) 処理温度: 450°C
- (iii) 処理時間: 4時間

【図9】

成膜条件 V

(i) 成膜ガス

HMDSOガス流量: 50sccm

H₂Oガス流量: 1000sccmC₂H₄ガス流量: 0~300sccm

ガス圧力: 1Torr

(ii) プラズマ化条件

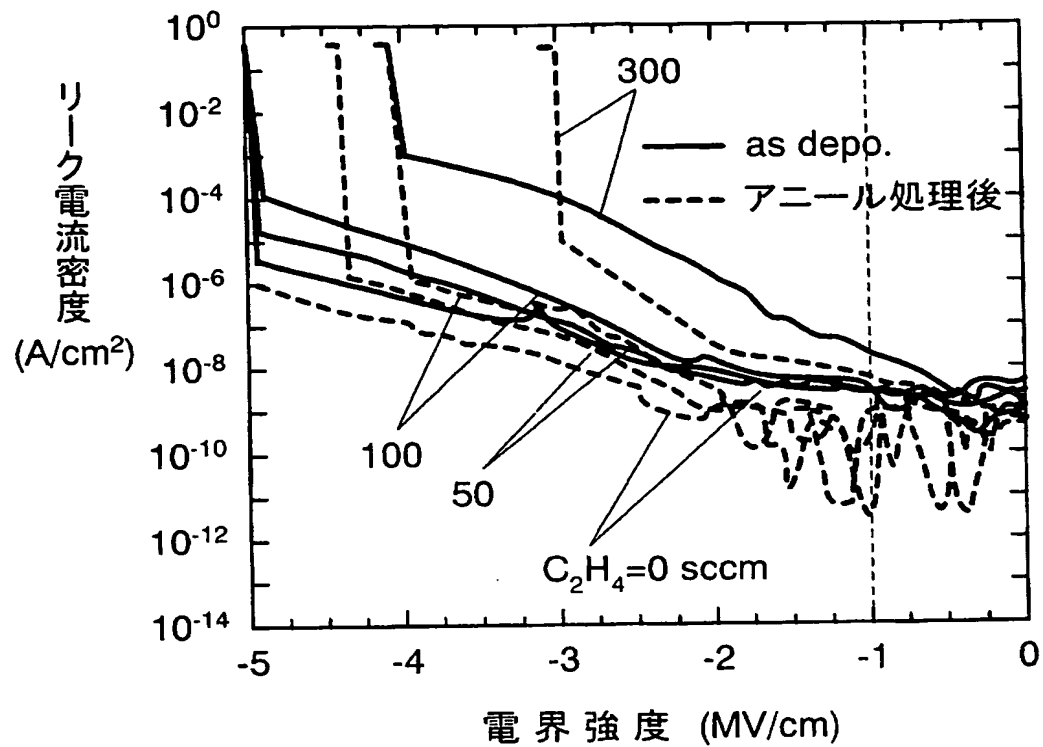
PHF: 0W

PLF: 150W

(iii) 基板温度: 375°C

(iv) 形成膜厚: 50nm

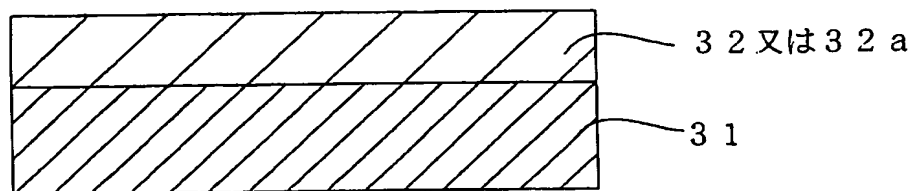
【図10】



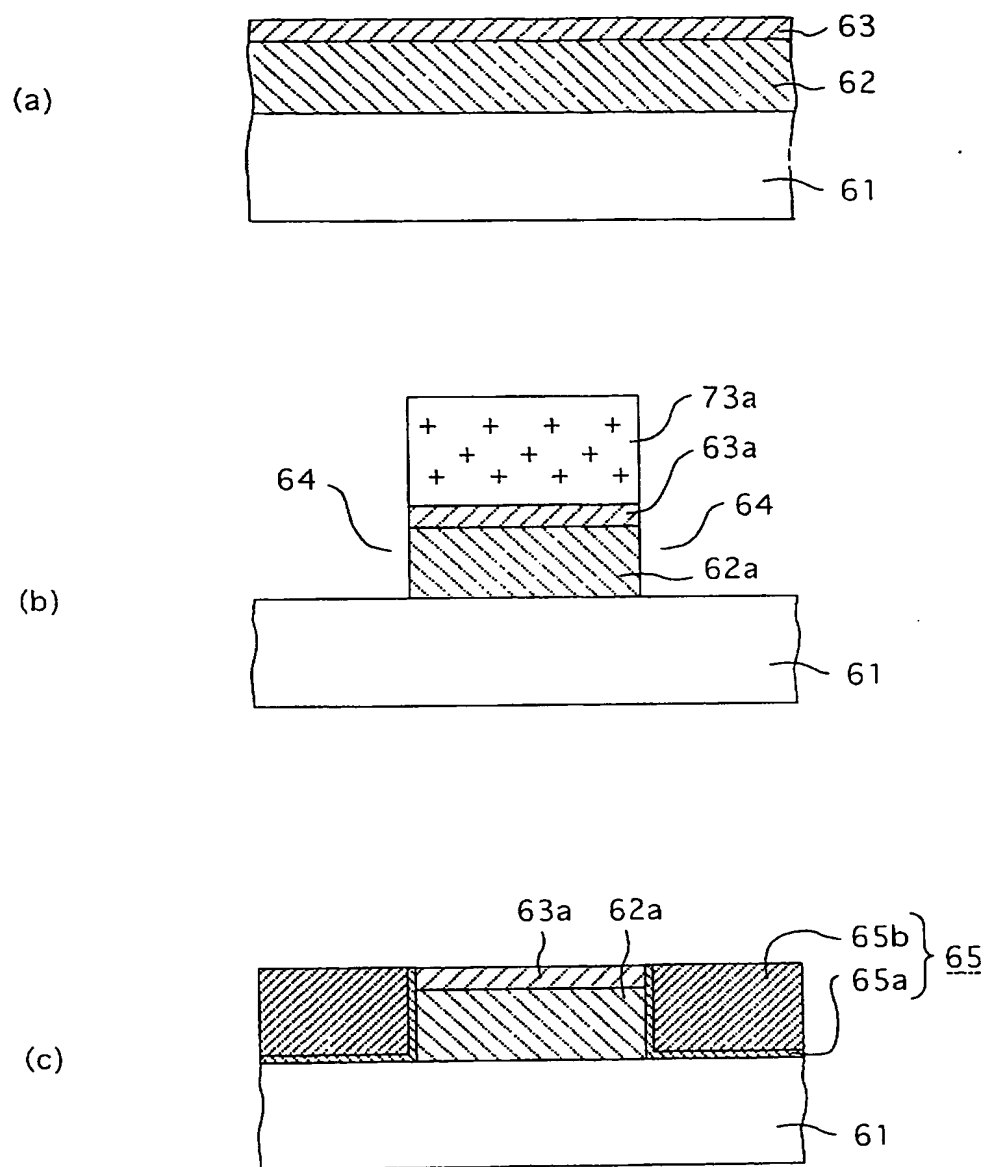
熱処理条件

- (i) 雰囲気: N₂ガス
- (ii) 処理温度: 450°C
- (iii) 処理時間: 4時間

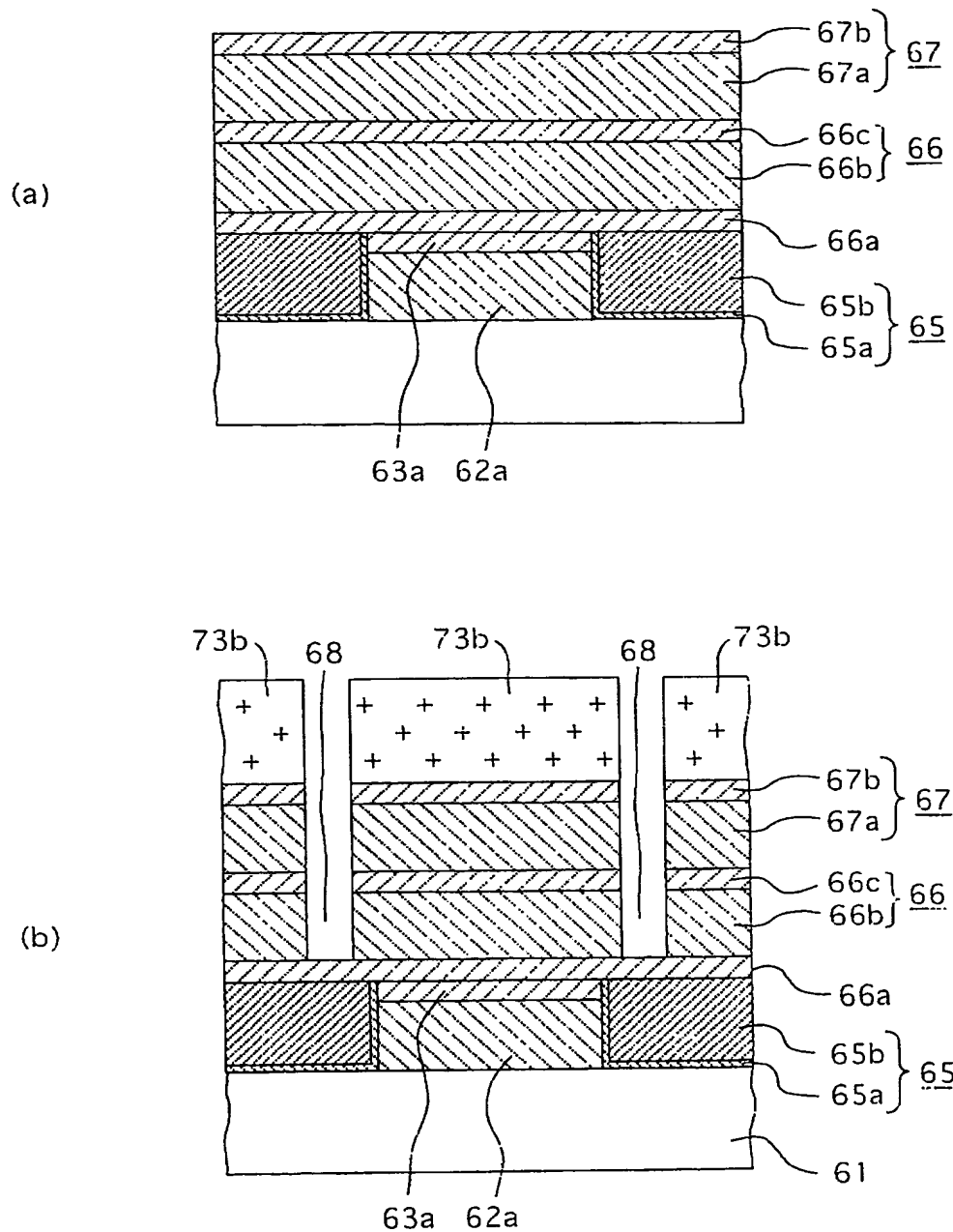
【図11】



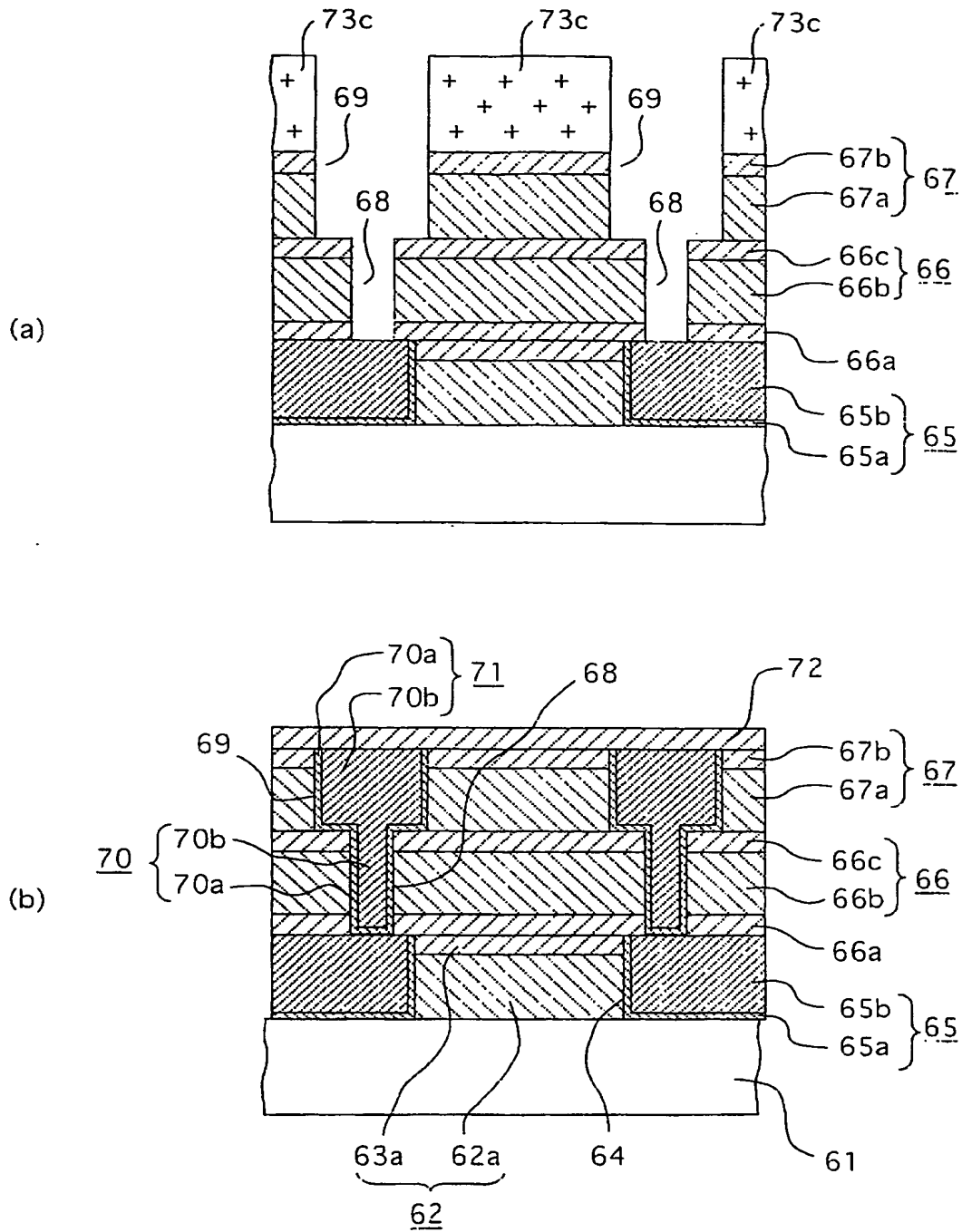
【図 12】



【図 13】



【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低誘電率絶縁膜の機能を維持しつつ、形成膜中に窒素を含まないようにし、或いはレジストの架橋反応に影響を与えない程度に窒素含有量を抑制することができる半導体装置の製造方法を提供するものである。

【解決手段】 シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物に対する H_2O の流量比を4以上とし、かつ圧力を1.5 Torr以上に調整して、成膜ガスを生成する工程と、成膜ガスに周波数1 MHz以上の電力を印加してプラズマ化し、反応させて昇温した被成膜基板上に低誘電率絶縁膜を形成する工程と、第1の処理ガスをプラズマ化し、昇温した低誘電率絶縁膜を第1の処理ガスのプラズマに接触させる工程と、減圧中で、昇温した低誘電率絶縁膜を CH_3 基を有する第2の処理ガスに接触させる工程とを有する。

【選択図】 図2

特願 2002-310113

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[391007873]

1. 変更年月日

1990年12月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区港南2-13-29

氏 名

株式会社半導体プロセス研究所

2. 変更年月日

2003年 6月 3日

[変更理由]

住所変更

住 所

千葉県市川市二俣717番地30号 アペックスビル4階

氏 名

株式会社半導体プロセス研究所